

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 5 月 13 日 (13.05.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/040605 A1

- (51) 国際特許分類⁷: H01G 9/035, 9/04
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/014014
- (22) 国際出願日: 2003 年 10 月 31 日 (31.10.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2002-317860
2002 年 10 月 31 日 (31.10.2002) JP
特願 2002-322707 2002 年 11 月 6 日 (06.11.2002) JP
特願 2002-324179 2002 年 11 月 7 日 (07.11.2002) JP
特願 2002-325707 2002 年 11 月 8 日 (08.11.2002) JP
特願 2003-56995 2003 年 3 月 4 日 (04.03.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱化学株式会社 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒108-0014 東京都港区芝五丁目 3 番 8 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 武田 政幸 (TAKEDA, Masayuki) [JP/JP]; 〒510-8530 三重県四日市市東邦町 1 番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内 Mie (JP). 宮内 博夫 (MIYAUCHI, Hiroo)

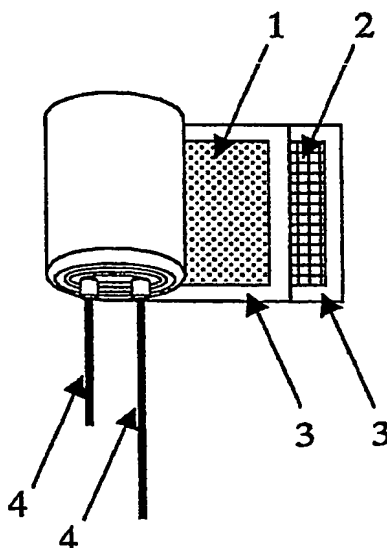
[JP/JP]; 〒510-8530 三重県四日市市東邦町 1 番地 株式会社三菱化学科学技術研究センター内 Mie (JP). 宇恵 誠 (UE, Makoto) [JP/JP]; 〒300-0332 茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目 3 番 1 号 株式会社三菱化学科学技術研究センター内 Ibaraki (JP).

- (74) 代理人: 津国 肇 (TSUKUNI, Hajime); 〒105-0001 東京都港区虎ノ門 1 丁目 2 番 12 号 S V A X T S ビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: ELECTROLYTE FOR ELECTROLYTIC CAPACITOR, ELECTROLYTIC CAPACITOR AND PROCESS FOR PRODUCING TETRAFLUOROALUMINATE SALT OF ORGANIC ONIUM

(54) 発明の名称: 電解コンデンサ用電解液及び電解コンデンサ、並びに有機オニウムのテトラフルオロアルミン酸塩の製造方法



(57) Abstract: An aluminum electrolytic capacitor comprising a positive electrode, a negative electrode constituted of aluminum and an electrolyte containing an onium salt of fluorinated anion, characterized in that the concentration of water in the electrolyte is 1 wt.% or less; an aluminum electrolytic capacitor characterized in that when the surface of the negative electrode of the aluminum electrolytic capacitor having been heated at 125°C for 50 hr is analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), the peak top of Al2p spectrum is in the range of 74.0 to 75.8 eV; an electrolyte for electrolytic capacitor, comprising a tetrafluoroaluminate salt of quaternary cycloamidinium and a solvent wherein the total content of specified impurity compounds is 0.6 wt.% or less as well as an electrolytic capacitor comprising the electrolyte; and a process for producing a tetrafluoroaluminate salt of organic onium that is useful in, for example, an aluminum electrolytic capacitor.

(57) 要約: 陽極、アルミニウムからなる陰極、及び含フッ素アニオンのオニウム塩を含有する電解液からなるアルミニウム電解コンデンサであって、電解液中の水の濃度が 1 重量%以下であることを特徴とするアルミニウム電解コンデンサ; 125°C で 50 時間加熱した後のアルミニウム電解コンデンサ中の陰極の表面を X 線光電子分光法 (XPS) により分析した場合、Al 2p スペクトルのピークトップが 74.0 ~ 75.8 eV であることを特徴とするアルミニウム電解コンデンサ; 四級環状アミジニウムのテトラフルオロアルミン酸塩及び溶媒を含有し、かつ特定の不純物化合物の総量が 0.6 重量%以下である電解コンデンサ用電解液、及びこれを用いた電解コンデンサ; 並びにアルミニウム電解コンデンサ等に有用な、有機オニウムのテトラフルオロアルミン酸塩の製造方法を提供する。



添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

電解コンデンサ用電解液及び電解コンデンサ、並びに有機オニウムのテトラフル
オロアルミン酸塩の製造方法

5

技術分野

本発明は、電解コンデンサ及び電解コンデンサ用電解液に関し、特にアルミニ
ウム電解コンデンサ及びアルミニウム電解コンデンサ用電解液に関する。

10

さらに、本発明は、有機オニウムのテトラフルオロアルミン酸塩の製造方法に
関する。有機オニウムのテトラフルオロアルミン酸塩は、界面活性剤；相関移動
触媒；柔軟剤；洗剤等の帯電防止剤；アスファルト、セメント等の分散剤；殺菌
剤；防腐剤；肥料や粒状物の抗ブロッキング剤；抗凝集剤等として幅広い分野で
使用される有用な化学物質であり、特に電池や電解コンデンサ等の電気化学的素
子用電解質として有用である。

15

背景技術

20

アルミニウム電解コンデンサは、小型でありながら大きな静電容量を有する点
に特徴があり、低周波のフィルターやバイパス用に多用されている。アルミニウ
ム電解コンデンサは、一般に陽極箔と陰極箔とを、両端の短絡を防ぐセパレータ
を介して巻回し、これをケースに収納して密封した構造を有する（図1及び図
2参照）。陽極箔には誘電体層として絶縁性酸化皮膜を形成したアルミニウムが
使用され、陰極箔にはエッチング処理を施したアルミニウム箔が一般に使用され
ている。そして、陽極と陰極の間に介在するセパレータには電解液が含浸されて
おり、真の陰極として機能している。

25

電解液特性の中でも電気伝導率は、電解コンデンサのエネルギー損失やイン
ピーダンス特性等に直接関わることから、高い電気伝導率を有する電解液の開発
が盛んに行われている。例えば、γ-ブチロラクトン等の非プロトン性溶媒にフ
タル酸やマレイン酸等の第四級アンモニウム塩（例えば、特開昭62-
145715号公報、特開昭62-145713号公報等）や第四級アミジニウ

ム塩（例えば、WO 95 / 1 5 5 7 2 号パンフレット、特開平 9 - 2 8 3 3 7 9 号公報等）を溶解した電解液が提案されている。しかし、これらの電解液は、イオンの移動度が十分でなく、また陽極アルミニウムの化成性も不十分であるため、一般に定格電圧が 3 5 V 以下のコンデンサにしか用いることができない。

そこで、電気伝導率が高く、熱安定性に優れ、耐電圧のより高い電解コンデンサ用電解液、及びインピーダンスがより低く、熱安定性に優れ、耐電圧のより高い電解コンデンサが求められている。

本発明者等は、先に、テトラフルオロアルミン酸イオンを含有する電解コンデンサ用電解液が、これらの性能を満足することを見出した（特願平 2 0 0 2 - 1 3 5 3 8 7 号）。しかしながら、この電解液を用いた電解コンデンサは、初期に有している高電気伝導率、熱安定性、耐電圧性等の特性を長期間維持することが難しいという問題があった。また、この電解液を用いた電解コンデンサは、電解コンデンサに直流電圧を印加したとき、往々にしてある時間の後に流れる電流、すなわち漏れ電流が大きいという問題があった。

これらの点に関連して、本発明者らは、電解液中の水分に着目して検討を行った。電解液中の水分は、フタル酸、マレイン酸等の第四級アンモニウム塩や第四級アミジニウム塩等の電解質をγ-ブチロラクトンのような非プロトン性極性溶媒中に溶解した電解液を用いる従来のアルミニウム電解コンデンサでは、問題視されておらず、例えば、電解液が水分を 3 重量%程度含有していても、実用上問題はなかった。

しかし、本発明者らの検討によれば、電解質として含フッ素アニオンのオニウム塩を用いるアルミニウム電解コンデンサの場合には、電解液中の水分がコンデンサの性能に大きな影響を及ぼすことが判明した。これは、電解液中の水分がアルミニウム電極の表面状態に大きな影響を与えるためと考えられる。そして、電解液中の水分を制限することにより、上記課題、特にコンデンサの漏れ電流特性及び寿命特性が改善された、長期安定的に使用しうる電解コンデンサを提供できることを見出し、本発明に到達した。

さらに、本発明者らは、テトラフルオロアルミン酸イオンを含む電解液を用い

たアルミニウム電解コンデンサについて、長期間の使用により性能が著しく劣化したものと性能があまり劣化しなかったものについて、その電極表面を詳細に検討した。その結果、性能劣化が著しいものは陰極のアルミニウムがフッ素化されていることを見出した。

5 フタル酸、マレイン酸等の第四級アンモニウム塩や第四級アミジニウム塩等の電解質をγ-ブチロラクトンのような非プロトン性極性溶媒中に溶解した電解液を用いる従来のアルミニウム電解コンデンサでは、陰極表面がフッ素化されるということはないので、この陰極表面がフッ素化されることが性能劣化の原因であることを突きとめた。そして、特定の加速試験を行った後の陰極の表面をX線光
10 電子分光法により分析した場合のA 1 2 p スペクトルが74.0～75.8 eVの範囲にある、陰極のフッ素化が起こりにくいアルミニウム電解コンデンサは、上記課題、特に寿命特性が改善され、長期安定的に使用しうることを見出し、本発明に到達した。

加えて、本発明者らの検討によれば、テトラフルオロアルミン酸塩及び溶媒を
15 含有する電解液を用いた電解コンデンサは、電解液中に不純物として含まれる特定の化合物の総量がある濃度以上となった場合に、電解コンデンサの漏れ電流が増大することが判明した。これは、これらの化合物が電気化学的な安定性に乏しく、これらの電気化学反応による電流が流れるためと考えられる。そして、これらの化合物の濃度が一定値以下の電解液を用いることにより、漏れ電流特性が改
20 善された電解コンデンサを提供できることを見出し、本発明に到達した。

一方、上記のように、電気化学的素子用電解質等に有用な、有機オニウムのテ
トラフルオロアルミン酸塩の製造法としては、有機アルミニウム化合物とピリジ
ン-フッ化水素錯体を反応させる方法（例えば、J o u r n a l o f t h e
A m e r i c a n C h e m i c a l S o c i e t
25 y, 1993年, 115巻, 3028頁参照）、有機オニウムのテトラフルオロアルミン酸塩とアミン化合物とを反応させる方法（例えば、J o u r n a l o f t h e A m e r i c a n C h e m i c a l S o c i e t
y, 1993年, 115巻, 3028頁参照）、有機オニウムの炭酸塩又は炭酸水素塩とアンモニウムテトラフルオロアルミネートを反応させる方法（例

例えば、特開平 11-322760 号公報参照)、有機オニウムの水酸化物塩とアンモニウムテトラフルオロアルミネートを反応させる方法 (例えば、特開平 11-322759 号公報参照)、テトラメチルアンモニウムフルオライド、フッ化アルミニウム、フッ化水素及び水を反応させる方法 (例えば、Monatshefte für Chemie, 1975 年, 106 巻, 483 頁参照) が知られている。

さらに有機オニウムのポリフルオロメタレート塩の合成法としては、ポリフルオロメタレートの水素酸と有機オニウムのハロゲン塩 (例えば、Journal of Organic Chemistry, 1971 年, 36 巻, 2371 頁参照) や有機オニウムの水酸化物塩 (例えば、Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2, 1978 年, 3 巻, 254 頁参照) や有機オニウムのアルキル炭酸塩 (例えば、特公平 7-116113 号公報参照) を反応させる方法、四級アンモニウム塩とフッ化水素から四級アンモニウムフルオライドのフッ化水素塩を合成し、次いで三フッ化ホウ素を反応させる方法 (例えば、特開平 11-310555 号公報参照) が知られている。

しかしながら、有機アルミニウムを使用する方法では、自然発火性物質を取り扱わなければならない、テトラフルオロアルミネートのピリジニウム塩を経由することから工程も多くなるという問題があった。また、アンモニウムテトラフルオロアルミネートを反応させる方法では、アンモニウムテトラフルオロアルミネートの溶解性が低く実質的に反応に適さない。さらに、テトラフルオロアルミネートの水素酸 (テトラフルオロアルミン酸) はその存在が示唆されているものの完全の実証されておらず、ましてや工業的に入手することはほとんど不可能であるという問題があった。

一方、ホウ素とアルミニウムは同属の元素であるが、三フッ化ホウ素と同様の有機オニウムフルオライドのフッ化水素塩と三フッ化アルミニウムの反応は、アルミニウムの場合はフッ化水素が大過剰に存在するとテトラフルオロアルミネートの他に 6 配位のヘキサフルオロアルミネートが生成するため適用できなかった。

従って、有機オニウムのテトラフルオロアルミン酸塩の工業的生産に適した製

法の開発が強く望まれていた。

これらの課題を解決するために、本発明者等は、先に、フッ化水素、有機オニウム及び三フッ化アルミニウムを反応させることを特徴とする有機オニウムのテトラフルオロアルミン酸塩の製造方法を発明した（特願 2 0 0 2 - 1 2 9 1 4 1）。

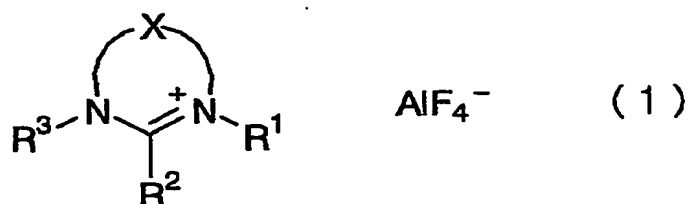
そして、さらに工業的に有利な有機オニウムのテトラフルオロアルミン酸塩を製造する方法の改良を検討した結果、この製造方法における三フッ化アルミニウムは、フッ素源としてのフッ化水素又はケイフッ化水素酸と、アルミニウム源としてのアルミニウム化合物（但し、三フッ化アルミニウムを除く）又は金属アルミニウムに置き換えうることを、そしてそれによって、より安価に、有機オニウム塩を製造できることを見出し、本発明に到達した。

発明の開示

本発明の要旨は、陽極、アルミニウムからなる陰極、及び含フッ素アニオンのオニウム塩を含有する電解液からなるアルミニウム電解コンデンサであって、電解液中の水の濃度が 1 重量%以下であることを特徴とするアルミニウム電解コンデンサに存する。

さらに、本発明の要旨は、陽極、アルミニウムからなる陰極、及び含フッ素アニオンのオニウム塩を含有する電解液からなるアルミニウム電解コンデンサであって、1 2 5℃で 5 0 時間加熱した後のアルミニウム電解コンデンサ中の陰極の表面を X 線光電子分光法（XPS）により分析した場合、A 1 2 p スペクトルのピークトップが 7 4 . 0 ~ 7 5 . 8 e V であることを特徴とするアルミニウム電解コンデンサに存する。

加えて、本発明の要旨は、下記（1）式で表される四級環状アミジニウムのテトラフルオロアルミン酸塩及び溶媒を含有し、かつ下記（2）～（4）式で表される化合物の総量が 0 . 6 重量%以下であることを特徴とする電解コンデンサ用電解液、及びこれを用いた電解コンデンサに存する。



式中、

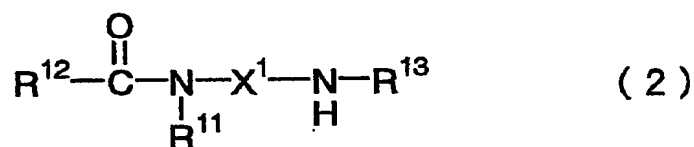
$\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいア

5 リール基又は置換基を有していてもよいアラルキル基を表し、

X は、置換基を有していてもよいアルキレン基又は置換基を有していてもよいアリーレン基を表し、あるいは

$\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 及び X から選ばれる任意の2つが互いに結合して、環を形成していてもよく、かつこの環は(1)式に示されている窒素原子以外の窒素原子を

10 有していてもよい。



式中、

$\text{R}^{11} \sim \text{R}^{13}$ は、それぞれ独立して、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有してい

15 てもよいアリール基又は置換基を有していてもよいアラルキル基を表し、

X^1 は、置換基を有していてもよいアルキレン基又は置換基を有していてもよいアリーレン基を表し、あるいは

$\text{R}^{11} \sim \text{R}^{13}$ 及び X^1 から選ばれる任意の2つが互いに結合して環を形成していてもよく、かつこの環は(2)式に示されている窒素原子以外の窒素原子を

20 有していてもよく、そして

アミノ基は、プロトン化して塩を形成していてもよい。

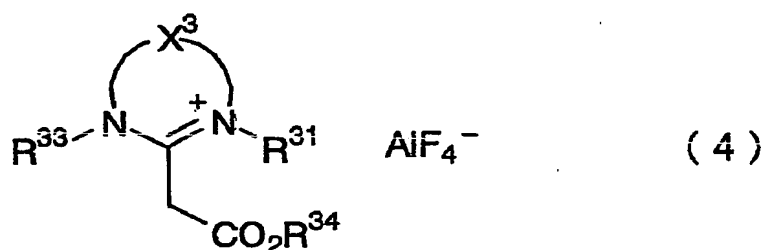


式中、

R^{22} 及び R^{23} は、それぞれ独立して、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよいアラルキル基を表し、 X^2 は、置換基を有していてもよいアルキレン基又は置換基を有していてもよいアリーレン基を表し、あるいは

R^{22} 、 R^{23} 及び X^2 から選ばれる任意の2つが互いに結合して、環を形成していてもよく、かつこの環は(3)式に示されている窒素原子以外の窒素原子を有していてもよく、そして

アミジン基は、プロトン化して塩を形成していてもよい。



式中、

R^{31} 、 R^{33} 及び R^{34} は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよいアラルキル基を表し、 X^3 は、置換基を有していてもよいアルキレン基又は置換基を有していてもよいアリーレン基を表し、あるいは

R^{31} 、 R^{33} 及び X^3 から選ばれる任意の2つが互いに結合して、環を形成していてもよく、かつこの環は(4)式に示されている窒素原子以外の窒素原子を有していてもよい。))

さらに、本発明の要旨は、(i)フッ化水素及び／又はケイフッ化水素酸、(ii)有機オニウム塩、並びに(iii)アルミニウム化合物(但し、三フッ化アルミニウムを除く)及び／又は金属アルミニウムを反応させることを特徴とする有機オニウムのテトラフルオロアルミン酸塩の製造方法、並びにこれを用いた電解コンデンサ用電解液及び電解コンデンサに存する。

図面の簡単な説明

図1は、電解コンデンサの巻回型素子の概略図であり、符号1は陽極箔、符号2は陰極箔、符号3はセパレータ、符号4はリード線を示す。

図2は、電解コンデンサの断面図であり、符号5は封口材、符号6は外装ケースを示す。

図3は、実施例3及び比較例2の陰極のA12pスペクトルである。

発明を実施するための最良の形態

以下に本発明につき、さらに詳細に説明する。なお、本明細書には、特願2002-317860号、特願2002-322707号、特願2002-324179号、特願2002-325707号及び特願2003-056995号の内容を組み込むこととする。

第一の態様において、本発明は、陽極、アルミニウムからなる陰極、及び含フッ素アニオンのオニウム塩を含有する電解液からなるアルミニウム電解コンデンサであって、電解液中の水の濃度が1重量%以下であることを特徴とするアルミニウム電解コンデンサに関する。

[アルミニウム電解コンデンサの基本構成]

アルミニウム電解コンデンサの基本構成は、従来公知のアルミニウム電解コンデンサと同様であり、陽極と陰極とが、電解液を含浸したセパレータを介してケースに収納されている。

〔陽極〕

陽極としては、従来のアルミニウム電解コンデンサと同じく、アルミニウムの表面に酸化アルミニウム皮膜層を形成したものが用いられる。アルミニウムとしては、通常純度 99.9% 以上のアルミニウムが用いられる。酸化アルミニウム皮膜層は、アルミニウムを酸性溶液中で化学的あるいは電気化学的なエッチングにより拡面処理した後、アジピン酸アンモニウムやホウ酸、リン酸等の水溶液中で化成処理を行う方法等により形成することができる。陽極の厚さは、通常 50～500 μm である。

〔陰極〕

陰極としては、アルミニウム又はアルミニウム合金が用いられる。アルミニウムとしては、純度 99.9% 以上のものが用いられ、アルミニウム合金としては、アルミニウム含量 99% 程度のものが用いられる。アルミニウムの表面はエッチングにより、拡面処理されていてもよい。中でも耐水和性に優れる純度 99.9% のアルミニウムが好ましい。陰極の厚さは、通常 20～200 μm である。

〔セパレータ〕

セパレータとしては、マニラ紙、クラフト紙等の紙、ガラス繊維、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリフェニレンスルフィド等の不織布等が挙げられるが、なかでも紙、特にマニラ紙が好ましい。

〔電解液〕

電解液は、含フッ素アニオンのオニウム塩とこれを溶解する溶媒とから主としてなる。

含フッ素アニオンとしては、下記 (a) 式：



式中、

M は、B、Al、P、Nb、Sb 及び Ta からなる群から選ばれる元素を表し、

n は、M の電荷数によって決まる 4 又は 6 の数を表す。

で表されるアニオン、パーフルオロアルカンスルホン酸アニオン、ビス（パーフ

ルオロアルカンスルホニル) イミドアニオン、トリス (パーフルオロアルカンスルホニル) メチドアニオン、パーフルオロアルキルフルオロホウ酸アニオン、パーフルオロアルキルフルオロリン酸アニオン等を挙げることができる。中でも、上記 (a) 式で表されるアニオンが好ましい。

- 5 (a) 式で表されるアニオンの具体例としては、テトラフルオロホウ酸イオン、テトラフルオロアルミン酸イオン、ヘキサフルオロリン酸イオン、ヘキサフルオロニオブ酸イオン、ヘキサフルオロアンチモン酸イオン、ヘキサフルオロタンタル酸イオンを挙げることができる。中でも、電気伝導率が高く、熱安定性に優れ、かつ耐電圧性の高い電解液を得ることができるので、テトラフルオロアルミン酸イオン (AlF_4^-) が好ましい。

- 10 含フッ素アニオンは1種でも2種以上を併用してもよい。アニオンとしてテトラフルオロアルミン酸イオンと他の含フッ素アニオンとを併用する場合には、含フッ素アニオン中のテトラフルオロアルミン酸イオンの割合は、好ましくは5~100モル%、より好ましくは30~100モル%、特に好ましくは、50~100モル%である。最も好ましくは含フッ素アニオンとしてテトラフルオロアルミン酸イオンのみを用いることである。

- 20 オニウム塩としては、第四級オニウム塩、アンモニウム塩等が挙げられ、第四級オニウム塩としては、第四級アンモニウム塩、第四級ホスホニウム塩、第四級イミダゾリウム塩、第四級アミジニウム塩等が挙げられ、いずれか単独でも、2種以上を併用してもよい。具体的には、以下が挙げられる。

A. 第四級アンモニウム塩の第四級アンモニウムイオン

1) テトラアルキルアンモニウム

- 25 テトラメチルアンモニウム、エチルトリメチルアンモニウム、ジエチルジメチルアンモニウム、トリエチルメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、トリメチルー*n*-プロピルアンモニウム、トリメチルイソプロピルアンモニウム、トリメチルー*n*-ブチルアンモニウム、トリメチルイソブチルアンモニウム、トリメチルー*t*-ブチルアンモニウム、トリメチルー*n*-ヘキシルアンモニウム、ジメチルジ-*n*-プロピルアンモニウム、ジメチルジイソプロピルアンモニウム、ジメチルー*n*-プロピルイソプロピルアンモニウム、メチルトリ-*n*-プロピル

アンモニウム、メチルトリイソプロピルアンモニウム、メチルジ-*n*-プロピル
イソプロピルアンモニウム、メチル-*n*-プロピルジイソプロピルアンモニウム、
トリエチル-*n*-プロピルアンモニウム、トリエチルイソプロピルアンモニウム、
トリエチル-*n*-ブチルアンモニウム、トリエチルイソブチルアンモニウム、ト
5 リエチル-*t*-ブチルアンモニウム、ジメチルジ-*n*-ブチルアンモニウム、ジ
メチルジイソブチルアンモニウム、ジメチルジ-*t*-ブチルアンモニウム、ジメ
チル-*n*-ブチルエチルアンモニウム、ジメチルイソブチルエチルアンモニウム、
ジメチル-*t*-ブチルエチルアンモニウム、ジメチル-*n*-ブチルイソブチルア
ンモニウム、ジメチル-*n*-ブチル-*t*-ブチルアンモニウム、ジメチルイソブ
10 チル-*t*-ブチルアンモニウム、ジエチルジ-*n*-プロピルアンモニウム、ジエ
チルジイソプロピルアンモニウム、ジエチル-*n*-プロピルイソプロピルアンモ
ニウム、エチルトリ-*n*-プロピルアンモニウム、エチルトリイソプロピルアン
モニウム、エチルジ-*n*-プロピルイソプロピルアンモニウム、エチル-*n*-ブ
ロピルジイソプロピルアンモニウム、ジエチルメチル-*n*-プロピルアンモニウ
15 ム、エチルジメチル-*n*-プロピルアンモニウム、エチルメチルジ-*n*-プロピ
ルアンモニウム、ジエチルメチルイソプロピルアンモニウム、エチルジメチルイ
ソプロピルアンモニウム、エチルメチルジイソプロピルアンモニウム、エチルメ
チル-*n*-プロピルイソプロピルアンモニウム、テトラ-*n*-プロピルアンモニ
ウム、テトライソプロピルアンモニウム、*n*-プロピルトリイソプロピルアンモ
20 ニウム、ジ-*n*-プロピルジイソプロピルアンモニウム、トリ-*n*-プロピルイ
ソプロピルアンモニウム、トリメチルペンチルアンモニウム、トリメチルヘプチ
ルアンモニウム、トリメチルオクチルアンモニウム、トリメチルノニルアンモニ
ウム、トリメチルデシルアンモニウム、トリメチルウンデシルアンモニウム、ト
リメチルドデシルアンモニウム等が挙げられる。

25 2) 芳香族置換アンモニウム

トリメチルフェニルアンモニウム、テトラフェニルアンモニウム等が挙げられ
る。

3) 脂肪族環状アンモニウム

N, N-ジメチルピロリジニウム、N-エチル-N-メチルピロリジニウム、

N, N-ジエチルピロリジニウム、N, N-テトラメチレンピロリジニウム等のピロリジニウム；N, N-ジメチルピペリジニウム、N-エチル-N-メチルピペリジニウム、N, N-ジエチルピペリジニウム、N, N-テトラメチレンピペリジニウム、N, N-ペンタメチレンピペリジニウム等のピペリジニウム；

- 5 N, N-ジメチルモルホリニウム、N-エチル-N-メチルモルホリニウム、N, N-ジエチルモルホリニウム等のモルホリニウム等が挙げられる。

4) 含窒素ヘテロ環芳香族化合物のイオン

- 10 N-メチルピリジニウム、N-エチルピリジニウム、N-n-プロピルピリジニウム、N-イソプロピルピリジニウム、N-n-ブチルピリジニウム等のピリジニウムが挙げられる。

B. 第四級ホスホニウム塩の第四級ホスホニウムイオン

テトラメチルホスホニウム、トリエチルメチルホスホニウム、テトラエチルホスホニウム等が挙げられる。

C. 第四級イミダゾリウム塩の第四級イミダゾリウムイオン

- 15 1, 3-ジメチルイミダゾリウム、1, 2, 3-トリメチルイミダゾリウム、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム、1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウム、1, 3-ジエチルイミダゾリウム、1, 2-ジエチル-3-メチルイミダゾリウム、1, 3-ジエチル-2-メチルイミダゾリウム、1, 2-ジメチル-3-n-プロピルイミダゾリウム、1-n-ブチル-3-メチルイミダゾリウム、1, 2, 4-トリメチル-3-n-プロピルイミダゾリウム、20 1, 2, 3, 4-テトラメチルイミダゾリウム、1, 2, 3, 4, 5-ペンタメチルイミダゾリウム、2-エチル-1, 3-ジメチルイミダゾリウム、1, 3-ジメチル-2-n-プロピルイミダゾリウム、1, 3-ジメチル-2-n-ペンチルイミダゾリウム、1, 3-ジメチル-2-n-ヘプチルイミダゾリウム、25 1, 3, 4-トリメチルイミダゾリウム、2-エチル-1, 3, 4-トリメチルイミダゾリウム、1, 3-ジメチルベンゾイミダゾリウム、1-フェニル-3-メチルイミダゾリウム、1-ベンジル-3-メチルイミダゾリウム、1-フェニル-2, 3-ジメチルイミダゾリウム、1-ベンジル-2, 3-ジメチルイミダゾリウム、2-フェニル-1, 3-ジメチルイミダゾリウム、2-ベンジル-

1, 3-ジメチルイミダゾリウム、1, 3-ジメチル-2-n-ウンデシルイミ
ダゾリウム、1, 3-ジメチル-2-n-ヘプタデシルイミダゾリウム等が挙げ
られる。また、2-(2'-ヒドロキシ)エチル-1, 3-ジメチルイミダゾリ
ウム、1-(2'-ヒドロキシ)エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウム、
5 2-エトキシメチル-1, 3-ジメチルイミダゾリウム、1-エトキシメチル-
2, 3-ジメチルイミダゾリウム等のヒドロキシル基やエーテル基を有するもの
も挙げられる。

D. 第四級アミジニウム塩の第四級アミジニウムイオン

1) 第四級イミダゾリニウム

10 1, 3-ジメチルイミダゾリニウム、1, 2, 3-トリメチルイミダゾリニウ
ム、1-エチル-3-メチルイミダゾリニウム、1-エチル-2, 3-ジメチル
イミダゾリニウム、1, 3-ジエチルイミダゾリニウム、1, 2-ジエチル-
3-メチルイミダゾリニウム、1, 3-ジエチル-2-メチルイミダゾリニウム、
1, 2-ジメチル-3-n-プロピルイミダゾリニウム、1-n-ブチル-3-
15 メチルイミダゾリニウム、1, 2, 4-トリメチル-3-n-プロピルイミダゾリ
ニウム、1, 2, 3, 4-テトラメチルイミダゾリニウム、2-エチル-
1, 3-ジメチルイミダゾリニウム、1, 3-ジメチル-2-n-プロピルイミ
ダゾリニウム、1, 3-ジメチル-2-n-ペンチルイミダゾリニウム、
1, 3-ジメチル-2-n-ヘプチルイミダゾリニウム、1, 3, 4-トリメチ
20 ルイミダゾリニウム、2-エチル-1, 3, 4-トリメチルイミダゾリニウム、
1-フェニル-3-メチルイミダゾリニウム、1-ベンジル-3-メチルイミダ
ゾリニウム、1-フェニル-2, 3-ジメチルイミダゾリニウム、1-ベンジル
-2, 3-ジメチルイミダゾリニウム、2-フェニル-1, 3-ジメチルイミダ
ゾリニウム、2-ベンジル-1, 3-ジメチルイミダゾリニウム、1, 3-ジメ
25 チル-2-n-ウンデシルイミダゾリニウム、1, 3-ジメチル-2-n-ヘプ
タデシルイミダゾリニウム等が挙げられる。

2) 第四級テトラヒドロピリミジニウム

1, 3-ジメチルテトラヒドロピリミジニウム、1, 3-ジエチルテトラヒド
ロピリミジニウム、1-エチル-3-メチルテトラヒドロピリミジニウム、

1, 2, 3-トリメチルテトラヒドロピリミジニウム、1, 2, 3-トリエチル
テトラヒドロピリミジニウム、1-エチル-2, 3-ジメチルテトラヒドロピリ
ミジニウム、2-エチル-1, 3-ジメチルテトラヒドロピリミジニウム、
1, 2-ジエチル-3-メチルテトラヒドロピリミジニウム、1, 3-ジエチル
-2-メチルテトラヒドロピリミジニウム、5-メチル-1, 5-ジアザビシク
ロ〔4. 3. 0〕ノネニウム-5、8-メチル-1, 8-ジアザビシクロ
〔5. 4. 0〕ウンデセニウム-7等が挙げられる。

(3) ヒドロキシル基、エーテル基等を有する第四級アミジニウム

2-(2'-ヒドロキシ)エチル-1, 3-ジメチルイミダゾリニウム、1-
(2'-ヒドロキシ)エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリニウム、2-エトキシ
シメチル-1, 3-ジメチルイミダゾリニウム、1-エトキシシメチル-2, 3-
ジメチルイミダゾリニウム、1, 2, 3-トリメチル-1, 4-ジヒドロピリミ
ジニウム等が挙げられる。

E. アンモニウム塩のアミン

アンモニウム塩のアミンとしては、トリメチルアミン、エチルジメチルアミン、
ジエチルメチルアミン、トリエチルアミン、ピリジン、ピコリン、ピリミジン、
ピリダジン、N-メチルイミダゾール、1, 5-ジアザビシクロ〔4. 3. 0〕
ノネン-5、1, 8-ジアザビシクロ〔5. 4. 0〕ウンデン-7等の第三級ア
ミン；ジエチルアミン、ジイソプロピルアミン、イソブチルアミン、ジ-2-エ
チルヘキシルアミン、ピロリジン、ピペリジン、モルホリン、ヘキサメチレンイ
ミン等の第二級アミン；エチルアミン、n-プロピルアミン、イソプロピルアミ
ン、t-ブチルアミン、sec-ブチルアミン、2-エチルヘキシルアミン等の
第一級アミン；3-メトキシプロピルアミン、3-エトキシプロピルアミン等の
エーテル基を有するアミン；アンモニア等が挙げられる。アンモニアの場合、ア
ンモニウムイオンは、 NH_4^+ である。

これらのなかでも、得られる電解液の電気伝導率が高く、また、陰極のアルミ
ニウムの腐食を抑制できるので、好ましいのは第四級オニウム、より好ましいの
は第四級アミジニウム、最も好ましいのは第四級イミダゾリニウムである。第四
級イミダゾリニウムのなかで好ましいのは、1-エチル-2, 3-ジメチルイミ

ダゾリニウム、1, 2, 3, 4-テトラメチルイミダゾリニウムである。

また、第四級オニウムイオンの炭素数の和は、高い電気伝導率の電解液を得るという観点から4~12が好ましい。

5 電解液中の含フッ素アニオンのオニウム塩の濃度は、低いほど電解コンデンサ
用電解液の耐電圧が増加する傾向にあるので、所望のコンデンサの定格電圧に
よって、決定すればよく、50重量%程度の濃厚溶液であっても、常温溶融塩で
あってもよいが、通常5重量%以上、好ましくは10重量%以上であり、通常
40重量%以下、好ましくは35重量%以下である。含フッ素アニオンのオニウ
ム塩の含有量が低すぎると電気伝導率が低く、また高すぎると電解液の粘度が増
10 加したり、低温で析出が起こりやすくなる。

電解液は、含フッ素アニオン以外のアニオン成分を含んでいてもよい。これら
の具体的な例としては、フタル酸水素イオン、フタル酸イオン、マレイン酸水素
イオン、マレイン酸イオン、サリチル酸イオン、安息香酸イオン、アジピン酸水
素イオン、アジピン酸イオン等のカルボン酸イオン；ベンゼンスルホン酸イオン、
15 トルエンスルホン酸イオン、ドデシルベンゼンスルホン酸イオン等のスルホン酸
イオン；ホウ酸イオン、リン酸イオン等の無機オキソ酸イオンを挙げることがで
きる。

なかでも、高い電気伝導率を有する電解液が得られ、熱安定性にも優れるので、
フタル酸水素イオンが好ましい。フタル酸水素塩を含フッ素アニオンのオニウム
塩と混合して用いる場合、含フッ素アニオンのオニウム塩が主体となることが好
20 ましく、塩の総重量に対して、含フッ素アニオンのオニウム塩が50重量%以上
であることが好ましく、より好ましくは60重量%以上、さらに好ましくは
70重量%以上であり、含フッ素アニオンのオニウム塩の比率は高いほうが好ま
しい。

25 電解液が含フッ素アニオンのオニウム塩以外の塩を含んでいる場合、含フッ素
アニオンのオニウム塩以外の塩の濃度は、通常0.1重量%以上、好ましくは
1重量%以上であり、通常20重量%以下、好ましくは10重量%以下である。

電解液の溶媒としては、炭酸エステル、カルボン酸エステル、リン酸エステル、
ニトリル、アミド、スルホン、アルコール、エーテル、スルホキシド、ウレア、

ウレタン等が挙げられる。

炭酸エステルとしては、炭酸ジメチル、炭酸エチルメチル、炭酸ジエチル、炭酸ジフェニル、炭酸メチルフェニル等の鎖状炭酸エステル；炭酸エチレン、炭酸プロピレン、2，3-ジメチル炭酸エチレン、炭酸ブチレン、炭酸ビニレン、
5 2-ビニル炭酸エチレン等の環状炭酸エステル等が挙げられる。

カルボン酸エステルとしては、ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸アミル等の脂肪族カルボン酸エステル；安息香酸メチル、安息香酸エチル等の芳香族カルボン酸エステル等の芳香族カルボン酸エステル； γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトン等のラクトン等が挙げられる。なかでも好ましいのは、 γ -ブチロラク
10 トンである。

リン酸エステルとしては、リン酸トリメチル、リン酸エチルジメチル、リン酸ジエチルメチル、リン酸トリエチル等が挙げられる。

ニトリルとしては、アセトニトリル、プロピオニトリル、メトキシアセトニトリル、メトキシプロピオニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、2-メ
15 チルグルタロニトリル等が挙げられる。

アミドとしては、N-メチルホルムアミド、N-エチルホルムアミド、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリジ
20 ノン等が挙げられる。

スルホンとしては、ジメチルスルホン、エチルメチルスルホン、ジエチルスルホン、スルホラン、3-メチルスルホラン、2，4-ジメチルスルホラン等が挙げ
25 げられる。なかでも好ましいのは、スルホラン及び3-メチルスルホランである。

アルコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル等が挙
30 げられる。

エーテルとしては、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、1，4-ジオキサン、1，3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、2，6-ジメチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等が挙げられる。

スルホキシドとしては、ジメチルスルホキシド、メチルエチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド等が挙げられる。

ウレアとしては、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジメチル-3, 4, 5, 6-テトラヒドロ-2 (1H)-ピリミジノン等が挙げられる。

5 ウレタンとしては、3-メチル-2-オキサゾリジノン等が挙げられる。

これらの溶媒は単独で用いても、2種以上を混合してもよい。

電気伝導率の高い電解液が得られること、広い温度範囲で優れた特性を示すこと、電極材料を腐食しにくいこと等から、γ-ブチロラクトンが好ましい。また、熱安定性の点からスルホラン、3-メチルスルホランが好ましい。スルホラン、
10 3-メチルスルホランはγ-ブチロラクトンと併用しても良い。

このような溶媒を用いることにより、使用環境温度110～150℃での動作を1000時間以上保証する、低インピーダンスで高耐電圧な電解コンデンサが得られる。

〔アルミニウム電解コンデンサの作製〕

15 アルミニウム電解コンデンサは、通常、箔状の陽極と箔状の陰極とを、電解液を含浸したセパレータを介して巻回又は積層して形成した素子を外装ケースに収納し、外装ケースの開口端部に封口体を挿入し、外装ケースの端部を絞り加工して、封口することにより作製される。

20 外装ケースとしては、アルミニウム製や樹脂製のケースを用いることができるが、封口が容易で、安価なアルミニウム製ケースが好ましい。

25 封口体としては、ブチルゴム、テフロン(R) ゴム等のゴムを用いることができる。ブチルゴムとしては、イソブチレンとイソプレンとの共重合体からなる生ゴムにカーボンブラック等の補強材、クレイ、タルク、炭酸カルシウム等の増量材、ステアリン酸、酸化亜鉛等々の加工助材、加硫剤等を添加して混練した後、圧延、成型したゴム弾性体を用いることができる。加硫剤としては、アルキルフェノールホルマリン樹脂；ジクミルペルオキシド、1, 1-ジ-(t-ブチルペルオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ-(t-ブチルペルオキシ)ヘキサン等の過酸化物；p-キノンジオキシム、p, p'-ジベンゾイルキノンジオキシム等のキノイド；イオウ等を用

いることができる。

5 封口体としてゴムを用いたアルミニウム電解コンデンサの場合、ある程度ゴムを通して気体が透過するため、高温環境下においてはコンデンサ内部から大気中へ溶媒が揮発し、また高温高湿環境下においては大気中からコンデンサ内部へ水分が混入する。これらの過酷な環境のもとでコンデンサは静電容量の減少等の好ましくない特性変化を起こす恐れがあるので、溶媒蒸気の透過性を低減させるために、ゴム封口体の表面をテフロン（R）等の樹脂でコーティングしたり、ベークライト等の板を貼り付けるのが好ましい。封口体は、材質によっては水分を含有するので、乾燥状態で保存したり、封口体の材質を水の発生しないものを用いることが好ましい。

10 また、本発明のアルミニウム電解コンデンサは、ハーメチックシール構造や樹脂ケースに密閉した構造（例えば特開平8-148384号公報に記載）のものであってもよい。ハーメチックシール構造や樹脂ケースに密閉した構造のコンデンサにおいては、気体の透過量が極めて小さいため上記の過酷な環境下においても安定した特性を示す。

15 本発明のアルミ電解コンデンサの形状は特に限定されず、円筒型、長円型、角型、チップ型等の任意の形状にすることができる。

〔アルミニウム電解コンデンサの電解液の水の濃度〕

20 本発明のアルミニウム電解コンデンサは、コンデンサ中の電解液の水の濃度が1重量%以下であることを特徴とする。コンデンサ中の電解液の水の濃度は、好ましくは0.8重量%以下であり、0.7重量%以下であればさらに好ましい。水の濃度は低いほど好ましいが、実用的には10ppmより低くすることは困難であり、かつ低くする利点もない。

25 このため、本発明のアルミニウム電解コンデンサの作製に際しては、以下が好ましい。

陽極及び陰極は乾燥したものをを用いるのが好ましい。通常は表面の付着水が100ppm以下、好ましくは10ppm以下のものをを用いる。

セパレータの水分量は、その材質によっても異なるが、大気中の水分を吸収するため、通常2重量%程度であり、大気中の湿度が高いと8重量%程度となる。

よって、セパレータは乾燥させて、付着している水を除去してから、コンデンサの製造に用いることが好ましい。通常は水分が1000 ppm以下、好ましくは500 ppm、より好ましくは100 ppm以下となるように乾燥させる。

5 電解コンデンサの組立に用いる電解液は、通常は水分量が5000 ppm以下、好ましくは、水分量が1000 ppm以下であり、特に好ましくは100 ppm以下である。

10 電解液を調製するのに用いられる電解質は、通常は水分が1000 ppm以下、好ましくは500 ppm以下、より好ましくは100 ppm以下のものを用いる。電解質の合成原料や、合成過程で使用されるメタノール、アセトニトリル等の各種溶媒は水を含有することが多い。従って、電解質の水分量を低減するためには、電解質の合成時に使用する溶媒の水分量を低減させること、モレキュラーシーブやアルミナ等の脱水剤、共沸蒸留等の処理により水を除去した合成原料を用いることができる。また、水分量の低減された電解質も、保存状態によっては、大気中の水分が混入したり、付着したりしてコンデンサ中に持ちこまれるので、乾燥状態

15 状態で保存したり、予め乾燥させてから電解液の調製に使用することが好ましい。

電解液を調製するのに用いられる溶媒は、通常は5000 ppm以下、好ましくは1000 ppm以下、より好ましくは100 ppm以下のものを用いる。溶媒中の水分は得られる電解液中の水分量を左右する大きな要因となる。

20 コンデンサ組立時の雰囲気中の水分量は、コンデンサ中への水分の混入をさけるため、相対湿度が50%以下、特に10%以下が好ましい。雰囲気中の水分量は、少なければ少ないほどよい。

25 一般に、含フッ素アニオンを含むオニウム塩を電解質とする電解液は、25℃における電気伝導率が5～30 mS/cm、125℃における耐電圧が100～250 Vであり、従来の非含フッ素アニオン系の電解液と比較して高い電気伝導率、高い耐電圧を兼ね備えていることが特徴である。特に、テトラフルオロアルミン酸の第四級アミジニウム塩を電解質とし、γ-ブチロラクトンを溶媒とする電解液系で電気伝導率20 mS/cm以上、耐電圧150 V以上の極めて優れた特性を示し、この電解液を用いたアルミ電解コンデンサは低インピーダンス、高耐電圧、かつ熱安定性に優れたものとなる。しかしながら、この電解液は水の影響

を受けやすく、コンデンサ中の電解液に含まれる水分量が多すぎると、コンデンサの漏れ電流が増大し、等価直列抵抗（ESR）等のライフ特性の低下、ガス発生によるコンデンサの膨れ等の問題が起きる。一方、本発明のアルミニウム電解コンデンサでは、水の濃度を抑えることにより、このような問題の解決が図られている。

第二の態様において、本発明は、陽極、アルミニウムからなる陰極、及び含フッ素アニオンのオニウム塩を含有する電解液からなるアルミニウム電解コンデンサであって、125℃で50時間加熱した後のアルミニウム電解コンデンサ中の陰極の表面をX線光電子分光法（XPS）により分析した場合、Al 2p スペクトルのピークトップが74.0～75.8 eVであることを特徴とするアルミニウム電解コンデンサに関する。

ここで、アルミニウム電解コンデンサの基本構成、陽極、陰極、セパレータ、電解液、アルミニウム電解コンデンサの作製については、第一の態様で述べたとおりである。

本発明のアルミニウム電解コンデンサの作製に際しては、以下が好ましい。

陰極は、陰極表面のフッ素化抑制の点から、耐水和性に優れる純度99.9%のアルミニウム、アルミニウム-銅合金等のように耐食性に優れるアルミニウム合金、陽極酸化やチタン蒸着等の表面処理を施したもの等が、特に好ましい。

さらに、電解液は、第一の態様で述べたような電解質に加えて、電解液中に、p-ニトロ安息香酸、p-ニトロフェノール、m-ニトロアセトフェノン等のニトロ化合物、リン酸モノブチル、リン酸ジブチル、リン酸ジオクチル、オクチルホスホン酸モノオクチル等の酸性リン酸エステル等の陰極のフッ素化を抑制する化合物を添加するのも好ましい。

なお、電解液中の水分は少ない方がよく、通常は水分量が5000 ppm以下のものを用いる。水分量が1000 ppm以下、特に100 ppm以下のものが好ましい。また、コンデンサ中の電解液の水の濃度が1重量%以下であることが好ましい。コンデンサ組立時の雰囲気中の水分量は、コンデンサ中への水分の混入をさけるため、相対湿度が50%以下、特に10%以下が好ましい。雰囲気中

の水分量は、少なければ少ないほどよい。

本発明のアルミニウム電解コンデンサは、上記のようにして得られるアルミニウム電解コンデンサを125℃で50時間加熱した後、該コンデンサの陰極の表面をX線光電子分光法（以下「XPS」ということがある）により分析した場合、
5 Al 2p スペクトルのピークトップの結合エネルギーが74.0～75.8 eV であるものである。Al 2p スペクトルの結合エネルギーは、アルミニウムの結合状態を表している。この結合エネルギーが74.0～75.8 eVの範囲はAl-O結合のアルミニウムが多いことを表している。75.8 eVより大きい範囲ではAl-F結合のアルミニウムが多く、このような陰極では静電容量、等価
10 直列抵抗等を長期間高水準に維持することが難しい。また、74.0 eVより小さい範囲では金属状態のアルミニウムが多い。

ここで、XPS分析は、具体的には、次のように行う。

まず、アルミニウム電解コンデンサを125℃の恒温槽中で50時間加熱した後、室温で放冷する。コンデンサを解体し、陰極箔を取り出す。陰極箔は、蒸留
15 水及びアセトンで洗浄・乾燥し、次いで、Arイオンにより2 kVで2分間スパッタリングを行って表面を清浄化した後、XPS分析を行う。XPS分析は、X線源としてAl-K α 線を用い、測定領域は直径800 nmとする。測定は3点で行い、その平均値を求める。巻回型素子構造のコンデンサの場合は、陰極の腐食が起こりやすい最外周部分を分析に用いる。

20 含フッ素アニオンを含むオニウム塩を電解質とする電解液は、25℃における電気伝導率が5～30 mS/cm、125℃における耐電圧が100～250 V であり、従来の非含フッ素アニオン系の電解液と比較して高い電気伝導率と、高い耐電圧を兼ね備えていることが特徴である。特に、テトラフルオロアルミン酸の第四級アミジニウム塩を電解質とし、 γ -ブチロラクトンを溶媒とする電解液
25 系は、電気伝導率20 mS/cm以上、耐電圧150 V以上の極めて優れた特性を示し、この電解液を用いたアルミニウム電解コンデンサは低インピーダンス、高耐電圧、かつ熱安定性に優れたものとなる。しかしながら、このアルミニウム電解コンデンサでは、含フッ素アニオンを含有するオニウム塩とコンデンサの陰極のアルミニウム箔との反応が起こり易く、その結果、陰極の表面がAl-F結

合を多く含むようになり、等価直列抵抗（E S R）等のライフ特性の低下、ガス発生によるコンデンサの膨れ等の問題が起こる。しかしながら、本発明に係るアルミニウム電解コンデンサは、電解液中の水分の規制、助剤の添加、陰極材質の選択等により陰極のフッ素化が阻止されているので、このような問題が発生しない。

第三の態様において、本発明は、上記（１）式で表される四級環状アミジニウムのテトラフルオロアルミン酸塩及び溶媒を含有し、かつ上記（２）～（４）式で表される化合物の総量が０．６重量％以下であることを特徴とする電解コンデンサ用電解液に関する。さらには、これを用いた電解コンデンサに関する。

本発明の電解コンデンサ用電解液は、（１）式で表されるテトラフルオロアルミン酸塩を含有する。

$R^1 \sim R^3$ で表されるアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基等の炭素数１～１２の、好ましくは炭素数１～４のアルキル基が挙げられる。シクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等炭素数３～８の、好ましくは炭素数５～７のシクロアルキル基が挙げられる。アリール基としては、フェニル基、トリル基、ナフチル基等の炭素数６～１４の、好ましくは炭素数６～１０のアリール基が挙げられる。アラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等の炭素数７～１１の、好ましくは炭素数７～８のアラルキル基が挙げられる。

これらのアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基は置換基を有していてもよく、かかる置換基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基等の炭素数１～６のアルキル基；シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の炭素数３～６のシクロアルキル基；フェニル基、トリル基、ナフチル基等の炭素数６～１０のアリール基；ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等の炭素数７～１１のアラルキル基；メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基等の炭素数１～６のアルコキシ基；ヒドロ

キシル基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、カルボキシ基、ホルミル基、及びカルボニル基等が挙げられる。

上記の $R^1 \sim R^3$ が表す置換基の中では、分子量が小さいイオンほど移動度が大きく、より電気伝導率の高い電解液が得られることから、炭素数2以下のアルキル基、すなわちメチル基及びエチル基が好ましい。

Xで表される置換基としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基等の炭素数1～4の、好ましくは炭素数2～3のアルキレン基；1, 2-フェニレン基、2, 3-ナフチレン基等の炭素数6～14の、好ましくは炭素数6のアリーレン基が挙げられる。

これらのアルキレン基及びアリーレン基は置換基を有していてもよく、かかる置換基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基等の炭素数1～12のアルキル基；シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基等の炭素数3～14のシクロアルキル基；フェニル基、トリル基、ナフチル基等の炭素数6～10のアリール基；ベンジル基、1-フェニルエチル基、2-フェニルエチル基、2-ナフチルメチル基等の炭素数7～11のアラルキル基；ヒドロキシ基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、カルボキシ基、及びホルミル基等が挙げられる。

上記のXが表す置換基の中では、炭素数2～3のアルキレン基、すなわちエチレン基又はトリメチレン基が好ましい。Xがエチレン基又はトリメチレン基であれば、(1)式のテトラフルオロアルミン酸塩は5員環又は6員環の環状アミノニウム化合物となるが、これは熱的、化学的に安定な化合物であり、かつアルミニウム電極の腐食を抑制する効果がある。また分子量が小さいイオンほど移動度が大きく、より電気伝導率の高い電解液が得られることから、Xは置換基を有さないか、又は有する場合には、メチル基やエチル基のような分子量の小さい置換基であるのが好ましい。

(1)式で表される化合物は、 $R^1 \sim R^3$ 及びXから選ばれる任意の2つが互いに結合して、環を形成していてもよく、この環は、(1)式に示されている2個の窒素原子以外の窒素原子を有していてもよい

(1) 式で表される化合物の具体例としては、第四級イミダゾリニウム、第四級テトラヒドロピリジニウム、及びヒドロキシル基、アルコキシ基等の官能基を有する第四級アミジニウムのテトラフルオロアルミン酸塩が挙げられる。第四級イミダゾリニウム、第四級テトラヒドロピリジニウム、及びヒドロキシル基、アルコキシ基等の官能基を有する第四級アミジニウムの具体例は、第一の態様で述べたとおりである。

これらのなかでも、得られる電解液の電気伝導率が高く、また、陰極のアルミニウムの腐食を抑制できる点で、第四級イミダゾリニウムが好ましく、中でも1-エチル-2,3-ジメチルイミダゾリニウム、1,2,3,4-テトラメチルイミダゾリニウムがより好ましい。

(1) 式の化合物の分子量は、通常99以上、281以下であり、中でも、113以上、141以下であることが好ましい。

(2) 式において、 $R^{11} \sim R^{13}$ で表されるアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基等の炭素数1~12、特に炭素数1~4のアルキル基が挙げられる。シクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等炭素数3~12、特に炭素数5~7のシクロアルキル基が挙げられる。アリール基としては、フェニル基、トリル基、ナフチル基等の炭素数6~14、特に炭素数6~10のアリール基が挙げられる。アラルキル基としては、ベンジル基、1-フェニルエチル基、2-ナフチルメチル基等の炭素数7~11、特に炭素数7~9のアラルキル基が挙げられる。

これらのアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基は置換基を有していてもよく、かかる置換基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基等の炭素数1~6のアルキル基；シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の炭素数3~6のシクロアルキル基；フェニル基、トリル基、ナフチル基等の炭素数6~10のアリール基；ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等の炭素数7~11のアラルキル基；メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基等の炭素数1~6のアルコキシ基；ヒドロ

キシル基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、カルボキシ基、ホルミル基、及びカルボニル基等が挙げられる。

上記の $R^{11} \sim R^{13}$ が表す置換基の中では、分子量が小さいほど同一重量濃度で比べた場合のモル濃度が高くなり、コンデンサの漏れ電流を増加させる傾向がある。

X^1 で表される置換基としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基等の炭素数1～4、特に炭素数2～3のアルキレン基；1, 2-フェニレン基、2, 3-ナフチレン基等の炭素数6～14、特に6のアリーレン基が挙げられる。

これらのアルキレン基及びアリーレン基は置換基を有していてもよく、かかる置換基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基等の炭素数1～12のアルキル基；シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基等の炭素数3～14のシクロアルキル基；フェニル基、トリル基、ナフチル基等の炭素数6～10のアリール基；ベンジル基、1-フェニルエチル基、2-フェニルエチル基、2-ナフチルメチル基等の炭素数7～11のアラルキル基；ヒドロキシ基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、カルボキシ基、及びホルミル基等が挙げられる。

(2) 式で表される化合物は、 $R^{11} \sim R^{13}$ 及び X^1 から選ばれる任意の2つが互いに結合して、環を形成していてもよく、この環は、(2) 式に示されている2個の窒素原子以外の窒素原子を有していてもよい。

(2) 式で表される化合物の具体例としては、
N-メチル-N-(2-メチルアミノ-エチル)ホルムアミド、N-エチル-N-(2-メチルアミノ-エチル)ホルムアミド、N-(2-エチルアミノ-エチル)-N-メチルホルムアミド、N-エチル-N-(2-エチルアミノ-エチル)ホルムアミド、N-メチル-N-(2-n-プロピルアミノ-エチル)ホルムアミド、N-(2-メチルアミノ-エチル)-N-n-プロピルホルムアミド、N-ブチル-N-(2-メチルアミノ-エチル)ホルムアミド、N-(2-n-ブチルアミノ-エチル)-N-メチルホルムアミド、N-メチル-N-

(1-メチル-2-メチルアミノ-エチル) ホルムアミド、N-メチル-N-(2-メチル-2-メチルアミノ-エチル) ホルムアミド、N-メチル-N-(2-フェニルアミノ-エチル) ホルムアミド、N-(2-メチルアミノ-エチル)-N-フェニル-ホルムアミド、N-ベンジル-N-(2-メチルアミノ-エチル) ホルムアミド、N-(2-ベンジルアミノ-エチル)-N-メチル-ホルムアミド、N-メチル-N-(2-メチルアミノ-プロピル) ホルムアミド、N-エチル-N-(2-エチルアミノ-プロピル) ホルムアミド等のホルムアミド；

N-メチル-N-(2-メチルアミノ-エチル) アセトアミド、N-エチル-N-(2-メチルアミノ-エチル) アセトアミド、N-(2-エチルアミノ-エチル)-N-メチル-アセトアミド、N-エチル-N-(2-エチルアミノ-エチル) アセトアミド、N-メチル-N-(2-n-プロピルアミノ-エチル) アセトアミド、N-(2-メチルアミノ-エチル)-N-n-プロピル-アセトアミド、N-メチル-N-(2-メチル-2-n-プロピルアミノ-エチル) アセトアミド、N-(1-メチル-2-メチルアミノ-エチル)-N-n-プロピル-アセトアミド、N-メチル-N-(1-メチル-2-メチルアミノ-エチル) アセトアミド、N-メチル-N-(2-メチル-2-メチルアミノ-エチル) アセトアミド、N-エチル-N-(1-メチル-2-メチルアミノ-エチル) アセトアミド、N-メチル-N-(2-フェニルアミノ-エチル) アセトアミド、N-(2-メチルアミノ-エチル)-N-フェニル-アセトアミド、N-(2-エチルアミノ-エチル)-N-フェニル-アセトアミド、N-ベンジル-N-(2-メチルアミノ-エチル) アセトアミド、N-(2-ベンジルアミノ-エチル)-N-メチル-アセトアミド、N-メチル-N-(3-メチルアミノ-プロピル) アセトアミド、N-エチル-N-(3-メチルアミノ-プロピル) アセトアミド、N-(3-エチルアミノ-プロピル)-N-メチル-アセトアミド、N-エチル-N-(3-エチルアミノ-プロピル) アセトアミド、N-メチル-N-(2-メチルアミノ-フェニレン) アセトアミド、N-エチル-N-(3-メチル-3-メチルアミノ-プロピル) アセトアミド等のアセトアミド；

N-エチル-N-(2-メチルアミノ-エチル) プロピオンアミド、N-

(2-エチルアミノ-エチル)-N-メチル-プロピオンアミド、N-メチル-N-(2-メチルアミノ-エチル)プロピオンアミド、N-メチル-N-(1-メチル-2-メチルアミノ-エチル)プロピオンアミド、N-メチル-N-(2-メチル-2-メチルアミノ-エチル)プロピオンアミド、N-エチル-N-(3-エチルアミノ-プロピル)プロピオンアミド、N-メチル-N-(3-メチルアミノ-プロピル)プロピオンアミド、N-エチル-N-(3-メチルアミノ-プロピル)プロピオンアミド、N-(3-エチルアミノ-プロピル)-N-メチル-プロピオンアミド、N-イソプロピル-N-(2-エチルアミノ-エチル)-プロピオンアミド等のプロピオンアミド；

N-メチル-N-(2-メチルアミノ-エチル)ブチルアミド、N-メチル-N-(2-メチルアミノ-エチル)ペンタノアミド、N-メチル-N-(2-メチルアミノ-エチル)ヘキサノアミド、N-メチル-N-(2-メチルアミノ-エチル)ヘプタノアミド、N-メチル-N-(2-メチルアミノ-エチル)オクタノアミド、N-メチル-N-(2-メチルアミノ-エチル)ドデカノアミド、N-メチル-N-(2-メチルアミノ-エチル)ヘキサデカノアミド、N-ブチル-N-(2-エチルアミノ-エチル)-ブチルアミド、N-(2-ブチルアミノ-エチル)-N-イソブチルアミド等の脂肪族アミド；

N-メチル-N-(2-メチルアミノ-エチル)ベンズアミド、N-メチル-N-(2-メチルアミノ-エチル)フェニルアセトアミド等の芳香族アミド；

N-(3-メチルアミノ-プロピル)-テトラメチレンイミン-2-オン、1, 6-ジアザ-シクロノナン-2-オン、N-(3-メチルアミノ-プロピル)-ヘキサメチレンイミン-2-オン、N-(2-メチルアミノ-エチル)-ヘキサメチレンイミン-2-オン、1, 8-ジアザ-シクロウンデカン-2-オン等の環状アミド；

等のアミド化合物が挙げられる。

さらに別の具体例としては、N-メチル-N-(2-メチルアミノ-エチル)-(2-ヒドロキシプロピオン)アミド、N-(2-ヒドロキシエチル)-N-(2-メチルアミノ-エチル)アセトアミド、N-(2-(2-ヒドロキシエチル)アミノ-エチル)-N-メチル-アセトアミド、N-メチル-N-(2-メ

チルアミノエチル) - (2-エトキシアセト) アミド、N-(2-メトキシエチル) - N-(2-メチルアミノエチル) アセトアミド、N-(2-(2-メトキシエチル) アミノエチル) - N-メチルアセトアミド、N-エチル-N-(2-メチル-2-メチルアミノエチル) - エトキシアセトアミド、N-(2-(n-ブタン-3-オン-イル-アミノ) - エチル) - N-メチルアセトアミド、N-(2-(プロパン-3-オン-イル-アミノ) - エチル) - N-メチルアセトアミド、N-(2-ヒドロキシ-3-メチルアミノプロピル) - N-メチルアセトアミド、N-シアノメチル-N-(2-エチルアミノエチル) アセトアミド等の置換基を持ったアミド化合物が挙げられる。

10 これらのうち、N-メチル-N-(2-メチルアミノエチル) ホルムアミド、N-エチル-N-(2-メチルアミノエチル) ホルムアミド、N-(2-エチルアミノエチル) - N-メチルホルムアミド、N-エチル-N-(2-エチルアミノエチル) ホルムアミド、N-メチル-N-(1-メチル-2-メチルアミノエチル) ホルムアミド、N-メチル-N-(2-メチル-2-メチルアミノエチル) ホルムアミド、N-メチル-N-(2-フェニルアミノエチル) ホルムアミド、N-(2-メチルアミノエチル) - N-フェニルホルムアミド、N-ベンジル-N-(2-メチルアミノエチル) ホルムアミド、N-(2-ベンジルアミノエチル) - N-メチルホルムアミド等のホルムアミド；

20 N-(1-メチル-2-アミノエチル) アセトアミド、N-(2-メチル-2-アミノエチル) アセトアミド、N-メチル-N-(2-メチルアミノエチル) アセトアミド、N-(2-メチル-2-メチルアミノエチル) アセトアミド、N-エチル-N-(2-メチルアミノエチル) アセトアミド、N-(2-エチルアミノエチル) - N-メチルアセトアミド、N-メチル-N-(1-メチル-2-メチルアミノエチル) アセトアミド、N-メチル-N-(2-メチル-2-メチルアミノエチル) アセトアミド、N-メチル-N-(2-フェニルアミノエチル) アセトアミド、N-(2-メチルアミノエチル) - N-フェニルアセトアミド、N-ベンジル-N-(2-メチルアミノエチル) アセトアミド、N-(2-ベンジルアミノエチル) - N-メチルアセトアミド等の

アセトアミド；

N-メチル-N-(2-メチルアミノエチル)プロピオンアミド、N-メチル-N-(1-メチル-2-メチルアミノエチル)プロピオンアミド、N-メチル-N-(2-メチル-2-メチルアミノエチル)プロピオンアミド等のプロピオンアミド；

N-メチル-N-(2-メチルアミノエチル)ブチルアミド、N-メチル-N-(2-メチルアミノエチル)ペンタノアミド、N-メチル-N-(2-メチルアミノエチル)ヘキサノアミド、N-メチル-N-(2-メチルアミノエチル)ヘプタノアミド、N-メチル-N-(2-メチルアミノエチル)オクタノアミド等の脂肪族アミド；

N-メチル-N-(2-メチルアミノエチル)ベンズアミド、N-メチル-N-(2-メチルアミノエチル)ベンジルアミド等の芳香族アミドが代表的な不純物である。

中でも、N-(1-メチル-2-アミノエチル)アセトアミド、N-(2-メチル-2-アミノエチル)アセトアミド、N-メチル-N-(1-メチル-2-アミノエチル)アセトアミド、N-(2-メチル-2-メチルアミノエチル)アセトアミド、N-(2-エチルアミノエチル)アセトアミド、N-(2-アミノエチル)-N-エチルアセトアミド、N-(2-エチルアミノエチル)-N-メチルアセトアミド、N-エチル-N-(2-メチルアミノエチル)アセトアミド、N-メチル-N-(1-メチル-2-メチルアミノエチル)アセトアミド、N-メチル-N-(2-メチル-2-メチルアミノエチル)アセトアミド等の置換基の分子量が小さい化合物は、同一重量濃度で比べるとモル濃度が高く、よりコンデンサの漏れ電流を増加させる傾向がある。

電解液中に存在する(2)式の化合物の分子量は、通常100以上、400以下であるが、110以上、220以下であることが多い。

(3)式において、 R^{22} 及び R^{23} で表されるアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基等の炭素数1~12、特に炭素数1~4のアルキル基が挙げられる。シクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロ

ペンチル基、シクロヘキシル基等炭素数3～12、特に炭素数5～7のシクロアルキル基が挙げられる。アリール基としては、フェニル基、トリル基、ナフチル基等の炭素数6～14、特に炭素数6～10のアリール基が挙げられる。アラルキル基としては、ベンジル基、1-フェニルエチル基、2-ナフチルメチル基等の炭素数7～11、特に炭素数7～9のアラルキル基が挙げられる。

これらのアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基は置換基を有していてもよく、かかる置換基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基等の炭素数1～6のアルキル基；シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の炭素数3～6のシクロアルキル基；フェニル基、トリル基、ナフチル基等の炭素数6～10のアリール基；ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等の炭素数7～11のアラルキル基；メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；ヒドロキシル基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、カルボキシル基、ホルミル基、及びカルボニル基等が挙げられる。

上記のR²²及びR²³が表す置換基の中では、分子量が小さいほど同一重量濃度で比べた場合のモル濃度が高くなり、よりコンデンサの漏れ電流を増加させる傾向がある。

X²で表される置換基としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基等の炭素数1～4、特に炭素数2～3のアルキレン基；1, 2-フェニレン基、2, 3-ナフチレン基等の炭素数6～14、特に6のアリーレン基が挙げられる。

これらのアルキレン基及びアリーレン基は置換基を有していてもよく、かかる置換基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基等の炭素数1～12のアルキル基；シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基等の炭素数3～14のシクロアルキル基；フェニル基、トリル基、ナフチル基等の炭素数6～10のアリール基；ベンジル基、1-フェニルエチル基、2-フェニルエチル基、2-ナフチルメチル基等の炭素数7～11のアラル

キル基；ヒドロキシル基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、カルボキシル基、及びホルミル基等が挙げられる。

(3) 式で表される化合物は、 R^{22} 、 R^{23} 及び X^2 から選ばれる任意の2つが互いに結合して、環を形成していてもよく、この環は、(3) 式に示されている2個の窒素原子以外の窒素原子を有していてもよい。アミジン基はプロトン化していてもよい。

(3) 式で表される化合物の具体例としては、

1) イミダゾリン

2-メチルイミダゾリン、1, 2-ジメチルイミダゾリン、2, 4-ジメチルイミダゾリン、1-エチル-2-メチルイミダゾリン、1, 2, 4-トリメチルイミダゾリン、2-エチルイミダゾリン、2-エチル-1-メチルイミダゾリン、1, 2-ジエチルイミダゾリン、3-メチル-2-n-ウンデシルイミダゾリン、3-メチル-2-n-ヘプタデシルイミダゾリン等を挙げることができる。

2) テトラヒドロピリミジン

1, 2-ジメチルテトラヒドロピリミジン、1, 2-ジエチルテトラヒドロピリミジン、2-エチル-1-メチルテトラヒドロピリミジン、1-エチル-2-メチルテトラヒドロピリミジン、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]ノネン-5、1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデセン-7等が挙げられる。

3) ヒドロキシル基、アルコキシ基等の官能基を有する環状アミジン

2-(2'-ヒドロキシ)エチル-3-メチルイミダゾリン、1-(2'-ヒドロキシ)エチル-2-メチルイミダゾリン、2-エトキシメチル-1-メチルイミダゾリン、1-エトキシメチル-2-メチルイミダゾリン、1, 2-ジメチル-1, 4-ジヒドロピリミジニウム等が挙げられる。

(3) 式で表される代表的な不純物は、1-エチル-2-メチルイミダゾリン、1, 2, 4-トリメチルイミダゾリン、2, 4-ジメチルイミダゾリン、2-イミダゾリンである。

電解液中に存在する(3) 式で表される化合物の分子量は、通常100以上、400以下であるが、110以上、220以下であることが多い。

(4) 式において、 R^{31} 、 R^{33} 及び R^{34} で表されるアルキル基としては、メチ

ル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基等の炭素数1~12、特に炭素数1~4のアルキル基が挙げられる。シクロアルキル基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等炭素数3~12、特に炭素数5~7のシクロアルキル基が挙げられる。アリール基としては、フェニル基、トリル基、ナフチル基等の炭素数6~14、特に炭素数6~10のアリール基が挙げられる。アラルキル基としては、ベンジル基、1-フェニルエチル基、2-ナフチルメチル基等の炭素数7~11、特に炭素数7~9のアラルキル基が挙げられる。

これらのアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基は置換基を有していてもよく、かかる置換基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基等の炭素数1~6のアルキル基；シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の炭素数3~6のシクロアルキル基；フェニル基、トリル基、ナフチル基等の炭素数6~10のアリール基；ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等の炭素数7~11のアラルキル基；メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基等の炭素数1~6のアルコキシ基；ヒドロキシル基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、カルボキシル基、ホルミル基、及びカルボニル基等が挙げられる。

上記の R^{31} 、 R^{33} 及び R^{34} が表す置換基の中では、分子量が小さいほど同一重量濃度で比べた場合のモル濃度が高くなり、よりコンデンサの漏れ電流を増加させる傾向がある。

X^3 で表される置換基としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基等の炭素数1~4、特に炭素数2~3のアルキレン基；1, 2-フェニレン基、2, 3-ナフチレン基等の炭素数6~14、特に6のアリーレン基が挙げられる。

これらのアルキレン基及びアリーレン基は置換基を有していてもよく、かかる置換基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基等の炭素数1~12のアルキル基；シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ア

5 ダマンチル基等の炭素数3～14のシクロアルキル基；フェニル基、トリル基、ナフチル基等の炭素数6～10のアリール基；ベンジル基、1-フェニルエチル基、2-フェニルエチル基、2-ナフチルメチル基等の炭素数7～11のアラルキル基；ヒドロキシル基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、カルボキシル基、及びホルミル基等が挙げられる。

(4) 式で表される化合物は、 R^{31} 、 R^{33} 及び X^3 から選ばれる任意の2つが互いに結合して、環を形成していてもよく、この環は、(4) 式に示されている2個の窒素原子以外の窒素原子を有していてもよい。

10 (4) 式で表される不純物化合物の代表例は、1-エチル-2-メトキシカルボニルメチル-3-メチルイミダゾリニウム、2-メトキシカルボニルメチル-1, 3, 4-トリメチルイミダゾリニウムである。これらは、分子量が比較的小さいため同一重量濃度で比べるとモル濃度が高く、よりコンデンサの漏れ電流を増加させる傾向がある。

15 電解液中に存在する(4) 式の化合物のカチオンの分子量は、通常170以上、470以下であるが、180以上、290以下であることが多い。

本発明においては、電解液中の(2)～(4) 式で表される化合物の総量が0.6重量%以下であることを特徴とする。(2)～(4) 式で表される化合物の総量が0.6重量%を越えると、得られるコンデンサの漏れ電流が大きくなる。これらの化合物総量は、好ましくは0.5重量%以下、特に好ましくは0.4重量%以下である。なお、下限値は特に制限はなく、これらの化合物を含有しないのが最も好ましいと考えられる。

20 (2)～(4) 式の化合物の総量は、電解液を分析することによって、容易に求めることができる。

25 不純物を定量分析する方法としては、液体クロマトグラフィー、イオンクロマトグラフィー、ガスクロマトグラフィー、キャピラリー電気泳動、GC/MS、LC/MS、NMR等が好ましいが、分析感度及び分析精度に優れる液体クロマトグラフィーが特に好ましい。

(1) 式の塩のカチオン部分は、通常(3) 式で表される環状アミジン化合物と炭酸ジアルキルエステルとのアルキル化反応により合成される炭酸アルキルア

ルキル環状アミジニウムを中間原料として合成される。(3)式で表される環状アミジン化合物や炭酸アルキルアルキル環状アミジニウムは、水分によって加水分解反応を起こし、(2)式で表される化合物を生成する。また副反応として

(4)式で表される化合物が生成する。従って、環状アミジン化合物と炭酸ジアルキルエステルとのアルキル化反応のやり方や、その後の精製を十分に行わない場合、(1)式の塩のカチオン部分には(2)～(4)式で表される化合物が同伴している。その結果、(2)～(4)式の化合物が、電解液中の濃度として、0.8重量%程度混入することが往々にしてある。

電解液中の(2)～(4)式の化合物の濃度を低減する方法としては、(1)式で表される塩を合成する際に、低水分の原料を用いたり、不活性ガス雰囲気下で反応を行うことにより加水分解反応を抑制する方法、反応温度を制御してカルボニル化合物が副生する反応を抑制する方法等が挙げられる。また、(1)式で表される塩を合成した後に、再結晶によって不純物を除去する方法によることもできる。中でも、後者の再結晶法が最も高純度の電解液を得ることができ好ましい。

本発明の電解液において、(1)式で表される塩の濃度は、低いほど電解コンデンサ用電解液の耐電圧が増加する傾向にあるので、所望のコンデンサの定格電圧によって、決定すればよく、50重量%程度の濃厚溶液であっても、常温溶融塩であってもよいが、通常5重量%以上、好ましくは10重量%以上であり、通常40重量%以下、好ましくは35重量%以下である。(1)式で表される塩の含有量が低すぎると電気伝導率が低く、また高すぎると電解液の粘度が増加したり、低温で析出が起りやすくなる。

本発明の電解液においては、(1)式で表される塩中のテトラフルオロアルミン酸イオンの部分が他のアニオンに替わった塩を含んでいてもよい。これらのアニオンの具体的な例としては、例えば含フッ素無機イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、ヘキサフルオロリン酸イオン、ヘキサフルオロヒ酸イオン、ヘキサフルオロアンチモン酸イオン、ヘキサフルオロニオブ酸イオン、ヘキサフルオロタantal酸イオン等の含フッ素無機イオン；フタル酸水素イオン、マレイン酸水素イオン、サリチル酸イオン、安息香酸イオン、アジピン酸イオン等のカルボン酸

イオン；ベンゼンスルホン酸イオン、トルエンスルホン酸イオン、ドデシルベンゼンスルホン酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、パーフルオロブタンズルホン酸等のスルホン酸イオン；ホウ酸イオン、リン酸イオン等の無機オキソ酸イオン；ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドイオン、ビス（ペンタフルオロエタンスルホニル）イミドイオン、トリス（トリフルオロメタンスルホニル）メチドイオン、パーフルオロアルキルフルオロボレートイオン、パーフルオロアルキルフルオロホスフェートイオン、ボロジカテコレート、ボロジグリコレート、ボロジサリチレート、ボロテトラキス（トリフルオロアセテート）、ビス（オキサラト）ボレート等の四配位ホウ酸イオン等を挙げることができる。

電解液が（１）式で表される塩以外の塩を含んでいる場合、（１）式で表される塩以外の塩の濃度は、通常２０重量％以下、好ましくは１０重量％以下である。電解液が（１）式で表される塩以外の塩を含んでいる場合、（１）式で表される塩以外の塩の濃度は、通常２０重量％以下、好ましくは１０重量％以下である。

電解液の溶媒としては、炭酸エステル、カルボン酸エステル、リン酸エステル、ニトリル、アミド、スルホン、アルコール、エーテル、スルホキシド、ウレア、ウレタン等が挙げられる。溶媒については、第一の態様で述べたとおりである。また、溶媒中の水分は得られる電解液中の水分量を左右する大きな要因であり、通常は５０００ｐｐｍ以下、好ましくは１０００ｐｐｍ以下、より好ましくは１００ｐｐｍ以下のものを用いる。

本発明による電解液を使用した電解コンデンサとしては、アルミニウム電解コンデンサ、タンタル電解コンデンサ、ニオブ電解コンデンサ等を挙げることができる。

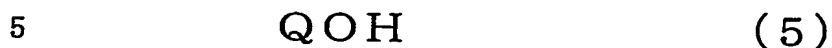
アルミニウム電解コンデンサの基本構成、陽極、陰極、セパレータ、アルミニウム電解コンデンサの作製については、第一の態様で述べたとおりである。

なお、陰極箔にはエッチングしたアルミニウム箔の表面に窒化チタンの薄膜を形成したもの（例えば特開平９－１８６０５４号公報に記載）を用いてもよい。

第四の態様において、本発明は、(i)フッ化水素及び／又はケイフッ化水素酸、(ii)有機オニウム塩、並びに(iii)アルミニウム化合物（但し、三フッ化アルミ

ニウムを除く) 及び/又は金属アルミニウムを反応させることを特徴とする有機オニウムのテトラフルオロアルミン酸塩の製造方法に関する。

本発明の製法における原料の一つは有機オニウム塩であり、好ましくは、式(5)～(7):



式中、Qは有機オニウムを表し、Rは水素原子又は炭素数10以下のアルキル基を表し、Xはハロゲン原子を表す

10 で表される有機オニウム塩である。

Rで定義される炭素数10以下のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、n-デシル基等が挙げられる。Xで定義されるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等が挙げられる。

15 本発明においては、かかる有機オニウム塩の中でも、水酸化物塩、メチル炭酸塩、炭酸水素塩、フッ化物塩を用いることが好ましく、水酸化物塩、メチル炭酸塩、炭酸水素塩を用いるのがより好ましい。

 また、上記のQXのようなハロゲン化物の場合には、ハロゲンを導入するための反応を伴うが、本発明の製造方法においては、フッ化水素及び/又はケイフッ化水素酸と反応させるので、わざわざハロゲンを導入するための反応工程がない方が工業的に有利である。この点で、ハロゲン原子を含まない有機オニウム塩を用いる方が望ましい。

20 本発明における有機オニウムとは、孤立電子対を有する元素(窒素、リン等)を含む化合物において、これらの孤立電子対にプロトンや他の陽イオンが配位結合して生ずる化合物の総称であり、特に制限はされないが、下記(8)式で表されるものが好ましく使用される。

25



式中、

$R_1 \sim R_4$ は、それぞれ独立して水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよいアラルキル基を表すが、

$R_1 \sim R_4$ の 2 以上が、同時に水素原子を表すことはなく、あるいは

$R_1 \sim R_4$ は、一部又は全てが互いに結合して、環を形成してもよく、かかる環を形成する場合は構成する環上に窒素原子を有していてもよく、そして A は窒素原子又はリン原子を表す。

(8) 式において、 $R_1 \sim R_4$ で定義されるアルキル基としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 n -ペンチル基、 n -ヘキシル基等の炭素数 1～20 の、より好ましくは炭素数 1～6 のアルキル基が挙げられ、シクロアルキル基としてはシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の炭素数 3～20 の、より好ましくは炭素数 3～6 のシクロアルキル基が挙げられ、アリール基としてはフェニル基、トリル基、ナフチル基等の炭素数 6～20 の、より好ましくは炭素数 6～10 のアリール基が挙げられ、アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基等の炭素数 7～20 の、より好ましくは炭素数 7～11 のアラルキル基が挙げられる。

これらのアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基は置換基を有していてもよく、かかる置換基としては、ヒドロキシ基、アミノ基、ニトロ基、シアノ基、カルボキシ基、ホルミル基等が挙げられる。

上記 (8) 式で表される有機オニウムの代表例としては、第四級アンモニウム、第四級ホスホニウム、第四級イミダゾリウム、第四級環状アミジニウム、アンモニウム等を挙げることができる。また有機オニウム塩としては、有機オニウム塩

に水やメタノール等の配位性化合物が配位したものも包含する。

第四級アンモニウムとしては、第一の態様で述べた、テトラアルキルアンモニウム、芳香族置換アンモニウム、脂肪族環状アンモニウム、含窒素ヘテロ環芳香族化合物のイオンの具体例が挙げられる。第四級ホスホニウム及び第四級イミダゾリウムとしては、第一の態様で述べた具体例が挙げられる。第四級アミジニウムとしては、第一の態様で述べた第四級イミダゾリニウム、第四級テトラヒドロピリミジニウム、及びヒドロキシル基、エーテル基等を有する第四級アミジニウムの具体例が挙げられる。

アンモニウムの具体例としては、トリメチルアンモニウム、エチルジメチルアンモニウム、ジエチルメチルアンモニウム、トリエチルアンモニウム、ピリジニウム、N-メチルイミダゾリニウム、1, 5-ジアザビシクロ[4. 3. 0]ノネニウム-5, 1, 8-ジアザビシクロ[5. 4. 0]ウンデセニウム-7等を挙げる事ができる。

これらのうち、総炭素数が4~12である有機オニウムが好ましく、なかでもテトラエチルアンモニウム、トリエチルメチルアンモニウム、ジエチルジメチルアンモニウム、エチルトリメチルアンモニウム、テトラメチルアンモニウム、N, N-ジメチルピロリジニウム、N-エチル-N-メチルピロリジニウム、1, 3-ジメチルイミダゾリウム、1, 2, 3-トリメチルイミダゾリウム、1-エチル-3-メチルイミダゾリウム、1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリウム、1, 2, 3, 4-テトラメチルイミダゾリウム、1, 3-ジエチルイミダゾリウム、2-エチル-1, 3-ジメチルイミダゾリウム、1, 3-ジメチル-2-n-プロピルイミダゾリウム、1, 3-ジメチル-2-n-ペンチルイミダゾリウム、1, 3-ジメチル-2-n-ヘプチルイミダゾリウム、1, 3, 4-トリメチルイミダゾリウム、2-エチル-1, 3, 4-トリメチルイミダゾリウム、1, 3-ジメチルベンゾイミダゾリウム、1-フェニル-3-メチルイミダゾリウム、1-ベンジル-3-メチルイミダゾリウム、1-フェニル-2, 3-ジメチルイミダゾリウム、1-ベンジル-2, 3-ジメチルイミダゾリウム、2-フェニル-1, 3-ジメチルイミダゾリウム、2-ベンジル-1, 3-ジメチルイミダゾリウム、1, 3-ジメチルイミダゾリニウム、

1, 2, 3-トリメチルイミダゾリニウム、1-エチル-3-メチルイミダゾリニウム、1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリニウム、1, 2, 3, 4-テトラメチルイミダゾリニウム、1, 3-ジエチルイミダゾリニウム、2-エチル-1, 3-ジメチルイミダゾリニウム、1, 3-ジメチル-2-n-プロピルイミダゾリニウム、1, 3-ジメチル-2-n-ペンチルイミダゾリニウム、1, 3-ジメチル-2-n-ヘプチルイミダゾリニウム、1, 3, 4-トリメチルイミダゾリニウム、2-エチル-1, 3, 4-トリメチルイミダゾリニウム、1-フェニル-3-メチルイミダゾリニウム、1-ベンジル-3-メチルイミダゾリニウム、1-フェニル-2, 3-ジメチルイミダゾリニウム、1-ベンジル-2, 3-ジメチルイミダゾリニウム、2-フェニル-1, 3-ジメチルイミダゾリニウム、2-ベンジル-1, 3-ジメチルイミダゾリニウムからなる群から選択される一種以上の化合物であることが好ましく、さらに好ましくは、1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリニウム、1, 2, 3, 4-テトラメチルイミダゾリニウムである。

これらの有機オニウム塩はそのまま使用することもできるし、反応に不活性な溶媒に溶解して使用することもできる。また、四級化反応液をそのまま使用することもできる。例えば1-エチル-2-メチルイミダゾールをジメチルカーボネートで四級化した反応液をそのまま使用することもできる。

本発明の製法における原料の他の一つは、アルミニウム源であるアルミニウム化合物又は金属アルミニウムである。アルミニウム化合物としては、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、塩化アルミニウム、酢酸アルミニウム、臭化アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、リン酸アルミニウム、硫酸カリウムアルミニウム、ケイ酸アルミニウム、アルミナホワイト等の三フッ化アルミニウムを除く任意のものが使用できる。好ましくは水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、金属アルミニウム、塩化アルミニウム、特に好ましくは水酸化アルミニウムを使用する。

水酸化アルミニウムとしては、例えばゾル状水酸化アルミニウム、乾燥水酸化アルミニウムゲル、結晶性水酸化アルミニウム（ジアスポア、ベーマイト、疑似ベーマイト、ギブサイト、バイヤライト、ノルドストランドイト等）、水酸化

酸化アルミニウム等が使用できる。これらのうちギブサイトが特に好ましい。

酸化アルミニウムとしては、例えばアルミナ、ゾル状アルミナ、溶融アルミナ、活性アルミナ、ローソーダアルミナ、超微粒子酸化アルミニウムが使用できる。

5 本発明の製法における原料のさらに他の一つは、フッ素源であるフッ化水素又はケイフッ化水素酸である。フッ化水素はそのまま使用することもできるし、反応に不活性な溶媒に溶解して使用することもできる。好ましくは無水フッ化水素、フッ化水素メタノール溶液、フッ化水素水溶液として使用する。ケイフッ化水素酸は、好ましくは水溶液として使用する。

10 本発明の製法において使用可能な溶媒としては、例えば水；メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；ジエチルエーテル、エチル-*n*-プロピルエーテル、エチル-イソプロピルエーテル、ジ-*n*-プロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、*n*-プロピルイソプロピルエーテル、ジメトキシエタン、メトキシエトキシエタン、ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン等のエーテル類；アセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル類；ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン等の炭化水素類；酢酸エチル、酢酸ブチル、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸エチルメチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン等のエステル類等が挙げられる。この中でも
15 好ましいのは、水、メタノール又はエタノールである。これらの溶媒は、単独でも混合して用いても良い。

25 フッ化水素を使用する場合の使用量は、アルミニウム源のアルミニウムに対して多すぎると、過剰なフッ素がテトラフルオロアルミン酸にさらに結合し、ペンタフルオロアルミン酸やヘキサフルオロアルミン酸等の過度にフッ素化が進行した副生物を生じやすくなり、目的とするテトラフルオロアルミン酸塩の選択性が低くなる。従って工業的には、アルミニウム源のアルミニウムに対して、10モル倍を超えるような割合、中でも8モル倍を超えるような割合とならないようにすることが望ましく、通常3～5モル倍、好ましくは3.5～4.5モル倍、特に好ましくは3.8～4.2モル倍である。なお有機オニウム塩がフッ化物塩で

ある場合には上記より若干少なくてもよく、通常は2～4モル倍、好ましくは2.5～3.5モル倍、特に好ましくは2.8～3.2モル倍である。

ケイフッ化水素酸を使用する場合の使用量も、アルミニウム源のアルミニウムに対して多すぎると、過剰なフッ素がテトラフルオロアルミン酸にさらに結合し、
5 ペンタフルオロアルミン酸やヘキサフルオロアルミン酸等の過度にフッ素化が進行した副生物を生じやすくなり、目的とするテトラフルオロアルミン酸塩の選択性が低くなる。従って工業的には、アルミニウム源のアルミニウムに対して、

1.7モル倍を超えるような割合、中でも1.3モル倍を超えるような割合とならないようにすることが望ましく、通常0.5～0.83モル倍、好ましくは
10 0.58～0.75モル倍、特に好ましくは0.63～0.7モル倍である。有機オニウム塩がフッ化物塩である場合は、上記と同じく若干少なくてもよく、通常は0.33～0.67モル倍、好ましくは0.42～0.58モル倍、特に好ましくは0.47～0.53モル倍である。

またフッ化水素及びケイフッ化水素酸を任意の割合で併用することもでき、この場合の使用量についても、アルミニウム源のアルミニウムに対して多すぎると、
15 過剰なフッ素がテトラフルオロアルミン酸にさらに結合し、ペンタフルオロアルミン酸やヘキサフルオロアルミン酸等の過度にフッ素化が進行した副生物を生じやすくなり、目的とするテトラフルオロアルミン酸塩の選択性が低くなる。従って工業的には、フッ化水素をxモル、ケイフッ化水素酸をyモルとしたときの使用量は、 $x + y \times 6$ がアルミニウム源のアルミニウムに対して、10モル倍を超えるような割合、中でも8モル倍を超えるような割合とならないようにすることが望ましく、通常は3～5モル倍、好ましくは3.5～4.5モル倍、特に好ましくは3.8～4.2モル倍となる量である。有機オニウム塩がフッ化物塩である場合は、上記の数値はそれぞれ2～4モル倍、2.5～3.5モル倍、
25 2.8～3.2モル倍となる。

アルミニウム源は単独でも複数を併用してもよく、その使用量は、有機オニウム塩に対してアルミニウム原子換算のモル比で、通常0.5～10倍、好ましくは0.8～2倍、特に好ましくは0.9～1.2倍であるが、0.9～1倍とすると、より安全性に優れる。

なお、本発明においては、所望ならばアルミニウム化合物や金属アルミニウムと共に、三フッ化アルミニウムを併用することもできる。しかし大量の三フッ化アルミニウムを併用することは、三フッ化アルミニウムを他のアルミニウム源とフッ素源で代替するという本発明の趣旨に反する。従って三フッ化アルミニウムを併用するときには、他のアルミニウム源に対してアルミニウムとして50%以下となるように用いるべきである。25%以下、特に10%以下となるように併用するのが好ましい。なお、三フッ化アルミニウムとしては、3水和物を用いるのが好ましい。

反応方法は、例えばフッ化水素又はケイフッ化水素酸に有機オニウム塩を添加し、次いでアルミニウム化合物を添加する方法；有機オニウム塩にフッ化水素又はケイフッ化水素酸を添加し、次いでアルミニウム化合物を添加する方法；フッ化水素又はケイフッ化水素酸と有機オニウム塩を同時又は交互に添加し、次いでアルミニウム化合物を添加する方法；フッ化水素又ケイフッ化水素酸にアルミニウム化合物を添加し、次いで有機オニウム塩又を添加する方法；アルミニウム化合物にフッ化水素又はケイフッ化水素酸を添加し、次いで有機オニウム塩を添加する方法；フッ化水素又はケイフッ化水素酸とアルミニウム化合物を同時又は交互に添加し、次いで有機オニウム塩を添加する方法；有機オニウム塩にアルミニウム化合物を添加し、次いでフッ化水素又ケイフッ化水素酸を添加する方法；アルミニウム化合物に有機オニウム塩を添加し、次いでフッ化水素又ケイフッ化水素酸を添加する方法；有機オニウム塩とアルミニウム化合物を同時又は交互に添加し、次いでフッ化水素又はケイフッ化水素酸を添加する方法；有機オニウム塩とフッ化水素又はケイフッ化水素酸とアルミニウム化合物を同時又は交互に添加する方法；及びそれらの方法の組み合わせが挙げられる。これらのうち、好ましいのはフッ化水素又ケイフッ化水素酸にアルミニウム化合物を添加し、次いで有機オニウム塩又を添加する方法；アルミニウム化合物にフッ化水素又はケイフッ化水素酸を添加し、次いで有機オニウム塩を添加する方法；フッ化水素又はケイフッ化水素酸とアルミニウム化合物を同時又は交互に添加し、次いで有機オニウム塩を添加する方法である。反応に使用するフッ化水素、ケイフッ化水素酸、アルミニウム化合物及び有機オニウム塩を反応器に供給するには、溶媒に溶解又は

分散して行ってもよく、反応器に予め溶媒を仕込んでおいてこれに添加してもよい。

反応器は、ポリテトラフルオロエチレンライニングを施した耐酸性のものをしているのがよい。

- 5 反応温度は制限がないが、通常 $-20 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-10 \sim 50^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは $0 \sim 25^{\circ}\text{C}$ で反応させる。本発明においては、反応を2回に分けて行うこともでき、その場合は後の反応温度を最初の反応と同等～やや高めとすることが好ましい。

反応圧力は制限がないが、通常は常圧で実施される。

- 10 反応雰囲気は特に制限なく、空気雰囲気下でもよいが、好ましくは窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下で行われる。

本発明により得られる有機オニウムのテトラフルオロアルミン酸塩を電解コンデンサに用いる場合には、高純度であることが望まれるため、塩は必要により晶析や溶媒抽出等により所望の純度にまで精製して使用される。

- 15 晶析溶媒としては炭素数4以下のアルコールが挙げられる。炭素数4以下のアルコールとはメタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール、2-ブタノール、*t*-ブタノール及びこれらの混合物である。これらの溶媒で晶析を行うことにより、不純物含量が少ない有機オニウムのテトラフルオロアルミン酸塩が効率よく得られる。

- 20 本発明により得られる有機オニウムのテトラフルオロアルミン酸塩は、界面活性剤、電池やコンデンサ等の電気化学素子用の電解質、相関移動触媒、帯電防止剤等の分野で使用される有用な化合物であり、特に電解コンデンサ等の電気化学的素子用電解質として有用である。

- 25 なお、本発明の電解液は、上記の方法で得られた有機オニウムのテトラフルオロアルミン酸塩を電解質とするものである。

テトラフルオロアルミン酸イオン以外のアニオン成分を含むことができ、これらの具体的な例としては、例えば含フッ素無機イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、ヘキサフルオロリン酸イオン、ヘキサフルオロヒ酸イオン、ヘキサフルオロアンチモン酸イオン、ヘキサフルオロニオブ酸イオン、ヘキサフルオロタンタ

ル酸イオン等の含フッ素無機イオン；フタル酸水素イオン、マレイン酸水素イオン、サリチル酸イオン、安息香酸イオン、アジピン酸イオン等のカルボン酸イオン；ベンゼンスルホン酸イオン、トルエンスルホン酸イオン、ドデシルベンゼンスルホン酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、パーフルオロブタンスルホン酸等のスルホン酸イオン；ホウ酸イオン、リン酸イオン等の無機オキソ酸イオン；ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドイオン、ビス（ペンタフルオロエタンスルホニル）イミドイオン、トリス（トリフルオロメタンスルホニル）メチドイオン、パーフルオロアルキルフルオロボレートイオン、パーフルオロアルキルフルオロホスフェートイオン、ボロジカテコレート、ボロジグリコレート、ボロジサリチレート、ボロテトラキス（トリフルオロアセテート）、ビス（オキサラト）ボレート等の四配位ホウ酸イオン等を挙げることができる。例えば、有機オニウムのテトラフルオロアルミン酸塩とフタル酸水素塩、マレイン酸水素塩等を併用する場合、テトラフルオロアルミン酸塩が主体となることが好ましく、塩の総重量に対して、テトラフルオロアルミン酸塩が50重量%以上であることが好ましく、より好ましくは60重量%以上、さらに好ましくは70重量%以上であり、比率は高い程、好ましい。

本発明の電解液において有機オニウムのテトラフルオロアルミン酸塩の濃度は、好ましくは5～40重量%であり、さらに好ましくは10～35重量%である。これは濃度が低すぎる場合に電気伝導率が低いこと、また濃度が高すぎる場合には電解液の粘性の増加、低温での塩が析出等が起こりやすくなる等の理由による。一般に、低濃度になるほど電解コンデンサ用電解液の耐電圧は増加する傾向にあるので、所望のコンデンサの定格電圧によって最適な濃度を決定することができる。但し、本発明の電解液は、塩を50%以上含有する濃厚溶液であってもよく、常温溶融塩であってもよい。

本発明の電解液は、さらに優れた電気伝導率、熱安定性、耐電圧性を有する電解液を得る観点から、溶媒を50重量%以上含有することが好ましい。溶媒としては、炭酸エステル、カルボン酸エステル、リン酸エステル、ニトリル、アミド、スルホン、アルコール及び水からなる群より選択される1種以上が挙げられるが、炭酸エステル、カルボン酸エステル、リン酸エステル、ニトリル、アミド、スル

ホン及びアルコールから選ばれる溶媒は、電解液に使用した場合に、経時的に安定した特性を示す傾向があるので好ましい。溶媒として、水を用いる場合は、他の溶媒と組合せて、溶媒の一部として用いることが好ましい。ここで、炭酸エステル、カルボン酸エステル、リン酸エステル、ニトリル、アミド、スルホン、
5 アルコールの具体例は、第一の態様で述べたとおりである。

なお、導電性により優れる電解液を得る観点からは、溶媒が25以上の比誘電率(ϵ 、25℃)を有する非水系溶媒を用いることが好ましく、また、安全性の観点からは、溶媒が70℃以上の引火点を有する非水系溶媒であるのが好ましい。

熱安定性により優れる電解液を得る観点からは、溶媒は、沸点250℃以上、
10 融点-60～40℃、及び誘電率(ϵ 、25℃)25以上である溶媒を、溶媒の総重量に対して、25重量%以上含むのが好ましい。中でも好ましいのは、このような溶媒を40重量%以上、特に50重量%以上含むものである。このような溶媒の例としては、スルホンを挙げることができ、特にスルホラン、3-メチルスルホランが好ましい。このような溶媒を電解液に組合せて用いることにより、
15 環境温度110～150℃での動作を1000時間以上保証する、低インピーダンスで高耐電圧な電解コンデンサが得られる。

また、より低インピーダンスの電解コンデンサを得る観点からは、溶媒が、沸点190℃以上、250℃未満、融点-60～40℃、及び誘電率(ϵ 、25℃)25以上である溶媒を、溶媒の総重量に対して、25重量%以上含むのが好ましい。中でも好ましいのは、このような溶媒を40重量%以上、特に
20 50重量%以上含むものである。このような溶媒の例としては、炭酸エステル、カルボン酸エステル、リン酸エステル、ニトリル、アミド及びアルコールを挙げる
ことができ、特にγ-ブチロラクトン、エチレングリコールが好ましい。このような溶媒を電解液に組合せて用いることにより、極めて低インピーダンスで高
25 電圧な電解コンデンサが得られる。

熱安定性の観点から、特に好ましい電解液としては、溶媒がスルホランであり、1-エチルー2, 3-ジメチルイミダゾリニウムのテトラフルオロアルミン酸塩又は1, 2, 3, 4-テトラメチルイミダゾリニウムのテトラフルオロアルミン酸塩を、電解液の総重量に対して、5～40重量%含有する電解コンデンサ用電

解液が挙げられる。また、低インピーダンスの電解コンデンサを得ることができる観点からは、溶媒がγ-ブチロラクトンであり、1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリニウム塩のテトラフルオロアルミン酸又は1, 2, 3, 4-テトラメチルイミダゾリニウムのテトラフルオロアルミン酸塩を、電解液の総重量に対して、5～40重量%含有する電解コンデンサ用電解液が挙げられる。また、スルホランとγ-ブチロラクトンを併用した溶媒も好ましい。

本発明の電解液には、上記の塩及び溶媒の他にも種々の添加剤を含有させてもよい。電解液に添加物を加える目的は多岐に渡り、電気伝導率の向上、熱安定性の向上、水和や溶解による電極劣化の抑制、ガス発生抑制、耐電圧の向上、濡れ性の改善等を挙げることができる。添加物の含有量は特に制限はないが、0.1～20重量%の範囲であることが好ましく、0.5～10重量%の範囲であることがより好ましい。

そのような添加物の例としては、p-ニトロフェノール、m-ニトロアセトフェノン、p-ニトロ安息香酸等のニトロ化合物；リン酸ジブチル、リン酸モノブチル、リン酸ジオクチル、オクチルホスホン酸モノオクチル、リン酸等のリン化合物；ホウ酸と多価アルコール（エチレングリコール、グリセリン、マンニトール、ポリビニルアルコール等）との錯化合物等のホウ素化合物；シリカ、アルミノシリケート等の金属酸化物微粒子；ポリエチレングリコールやポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール及びその共重合体、シリコーンオイル等の界面活性剤等を挙げることができる。

本発明の電解液は、これに高分子化合物を添加することにより固体化して、いわゆるゲル化電解液として使用してもよい。このようなゲル化電解液に使用される高分子の例としては、ポリエチレンオキシド、ポリアクリロニトリル、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリメチルメタクリレート等を挙げることができる。

本発明の電解液において、電解液の溶媒に非水系溶媒を用いた場合、水分含量を制御することによって、このような電解液を用いたコンデンサのライフ特性がより安定する。一般に、非水系溶媒を用いた電解コンデンサの電解液中に多量的水分が含まれると、長期間使用している間に、陽極や陰極のアルミニウムが水和

劣化を受け、同時にガスが発生することが知られている。一方、水分がまったくないと、陽極酸化皮膜を修復する際の化成性が劣る傾向があることも知られている。

しかし、従来の電解液及びコンデンサにおいては、これまで定格電圧 35 V 以下の低い電圧領域で使用されていたことから、3 重量%程度の水分が存在しても、コンデンサのライフ特性への影響が小さかった。しかし、本発明の電解液を用いたコンデンサは、定格電圧 100 V クラスまでの高い電圧領域で使用可能であり、また高耐熱性の要求も満たすものであるため、これまでとは異なり、水分含量の影響が大きい。本発明の電解液は、非水系溶媒を使用した場合、電解液中の水分濃度が、1 重量%以下であることが好ましく、上記の化成性をも考慮すれば、好ましくは 0.01 ~ 1 重量%であり、特に好ましくは 0.01 ~ 0.1 重量%である。

本発明は、本発明による電解液を使用した電解コンデンサも提供する。電解コンデンサの例としては、アルミニウム電解コンデンサ、タンタル電解コンデンサ、ニオブ電解コンデンサ等を挙げることができる。

アルミニウム電解コンデンサの基本構成、陽極、陰極、セパレータ、アルミニウム電解コンデンサの作製については、第一の態様で述べたとおりである。

なお、陰極箔にはエッチングしたアルミニウム箔の表面に窒化チタンの薄膜を形成したもの（例えば特開平 9-186054 号公報に記載）を用いてもよい。

実施例

以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、操作等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例に限定されるものではない。

〔実施例 1 ~ 2、比較例 1〕

実施例 1 :

1) コンデンサ素子の作製

陽極箔として、厚さ $120\mu\text{m}$ 、純度 99.9% のアルミニウム箔を電解エッチングにより拡面処理し、引き続き化成電圧 160V の陽極酸化処理によりその表面に酸化アルミニウムからなる誘電体を形成し、 $190\text{mm}\times 13.5\text{mm}$ に切断したものを用いた。

- 5 陰極箔として、厚さ $30\mu\text{m}$ 、純度 99.9% のアルミニウム箔を電解エッチングにより拡面処理し、 $200\text{mm}\times 13.5\text{mm}$ に切断したものを用いた。

セパレータとして、 $218\text{mm}\times 150\text{mm}$ に切断した厚さ $52\mu\text{m}$ のマニラ紙を用いた。

- 10 図1に示すように、リード線4（ハンダメッキ導線）が溶接されたタブ端子を加締め付け法により取り付け付けた陽極箔1と陰極箔2の間にセパレータ3を配置して、巻回し、コンデンサ素子巻き止め用粘着テープで固定した。このコンデンサ素子の仕様は、定格電圧 100V 、定格静電容量 $55\mu\text{F}$ である。

2) 電解液の調製

- 15 乾燥したテトラフルオロアルミン酸1-エチル-2,3-ジメチルイミダゾリニウム25重量部を低水分グレードのγ-ブチロラクトン75重量部に溶解し電解液を得た。さらにこの電解液にモレキュラーシーブを加えて脱水した。

この脱水した電解液中に含まれる水分量をカールフィッシャー水分計により測定したところ 10ppm であった。

3) アルミニウム電解コンデンサの作製

- 20 コンデンサ素子を、真空ラインが接続されたガラス製の密閉容器に入れ、内部を約 100Pa に減圧した後、 125°C で1時間乾燥し、ガラス製の密閉容器ごと放冷した。

- 25 露点 -80°C のアルゴングローブボックス内で、コンデンサ素子へ電解液を真空含浸し、これを図2に示す $10\text{mm}\phi\times 20\text{mL}$ の外装ケース（有底筒状アルミケース）6へ挿入し、次いで、過酸化物で加硫したブチルゴムからなる封口ゴム5をはめ込み、加締めた後、 125°C にて1時間、電圧 100V を印加する再化成処理を行い、アルミニウム電解コンデンサを作製した。

4) アルミニウム電解コンデンサの評価

得られたアルミニウム電解コンデンサについて、以下を測定した。他に記載が

ない限り、各評価項目の測定は以下による。

ーアルミニウム電解コンデンサ内の電解液中に含まれる水の濃度：

アルミニウム電解コンデンサを露点 -80°C のアルゴングローブボックスに入れ、その中でコンデンサを解体してコンデンサ素子から電解液を採取した。

5 この電解液中の水の濃度をカールフィッシャー水分計により測定した。

ー加熱処理及び陰極のXPS分析：

アルミニウム電解コンデンサを 125°C の恒温槽中に50時間放置した。放冷後、コンデンサを解体して陰極箔を取り出し、蒸留水及びアセトンにて洗浄、乾燥し、次いで、Arイオンにより2kVで2分間スパッタリングを行った後、
10 表面のXPS分析を行った。

X線光電子分光装置はPHI社製ESCA5700Ci、X線源としてAl $-K\alpha$ を用い、測定領域は直径 $800\mu\text{m}$ とした。

ー電気伝導率：

コンデンサの組立に使用した電解液について、 25°C での電気伝導率を測定
15 した。

ーその他：

室温で100Vの低電圧を印加したときの漏れ電流（二分值）を測定した。
温度 125°C で100時間の無負荷試験を行い、試験前後で120Hzにおける
静電容量、100kHzにおける等価直列抵抗（ESR）を測定し、膨れや
20 液漏れ等の外観の観察を行った。結果をまとめて表-1に示す。

実施例2：

コンデンサ素子の乾燥を常圧下で行い、コンデンサ素子の放冷及びアルミニウム電解コンデンサの作製を相対湿度40%の大気中で行うこと以外は実施例1と同様に行ってアルミニウム電解コンデンサを作製し、評価を行った。結果をまとめて表-1に示す。
25

比較例1：

コンデンサ素子の乾燥を行わないこと、コンデンサの作製を相対湿度70%の大気中で行うこと以外は実施例1と同様にしてアルミニウム電解コンデンサを作製し、評価を行った。結果をまとめて表-1に示す。実施例と比較して無負荷試験

後のESRの増加が大きく、封口ゴムの部分にはコンデンサ内でのガス発生による膨れが認められた。

表 1

		実施例 1	実施例 2	比較例 1
コンデンサ内の電解液の水分量 〔重量%〕		0.01	0.6	3
陰極表面のAl 2 pのXPS [eV]		74.9	74.9	76.0
電解液の電気伝導率 [mS/cm]		24.0	24.0	24.0
漏れ電流 [μ A]		0.8	1.0	2.2
静電容量 [μ F]	無負荷試験前	54.8	54.9	54.5
	無負荷試験後	53.5	53.4	52.2
等価直列抵抗 [Ω]	無負荷試験前	0.062	0.063	0.061
	無負荷試験後	0.063	0.065	0.112
無負荷試験前後の外観の変化		変化なし	変化なし	封口部に膨れ有り

5

上記のように、本発明のアルミニウム電解コンデンサは、インピーダンス特性、熱安定性、耐電圧性等の優位性を保持して、長期安定的に使用することが可能である。

10 〔実施例 3～5、比較例 2〕

実施例 3：

1) コンデンサ素子の作製

陽極箔として、厚さ120 μ m、純度99.9%のアルミニウム箔を電解エッチングにより拡面化处理し、引き続き、アジピン酸アンモニウム水溶液中で化成電圧160Vの陽極酸化処理により、その表面に酸化アルミニウムからなる誘電体を形成したものを、190mm×13.5mmに切断して用いた。

15

陰極箔としては、厚さ30 μ m、純度99.9%のアルミニウム箔を電解エッチングにより拡面化处理したものを、200mm×13.5mmに切断して用い

た。

セパレータとして、 $2.18\text{ mm} \times 150\text{ mm}$ に切断した厚さ $52\text{ }\mu\text{ m}$ のマニラ紙を用いた。

2) 電解液の調製

5 電解液としては、乾燥したテトラフルオロアルミン酸の1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリニウム塩25重量部を、低水分グレードのγ-ブチロラクトン75重量部に溶解したものをを用いた。この電解液中に含まれる水分量をカールフィッシャー水分計により測定したところ 1000 ppm であった。

3) アルミニウム電解コンデンサの作製

10 図1に示すように、リード線4（ハンダメッキ導線）が溶接されたタブ端子を取り付けた陽極箔1と陰極箔2の間に、電解液を含浸したセパレータ3を配置して巻回し、コンデンサ素子巻き止め用粘着テープで固定した。このコンデンサ素子の仕様は、定格電圧 100 V 、定格静電容量 $55\text{ }\mu\text{ F}$ である。このコンデンサ素子をケースに收容し、封口してアルミニウム電解コンデンサを作製した（コン
15 デンサ素子の乾燥条件が、常圧、 $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、1時間であり、コンデンサ組立の雰囲気湿度 70% で作製）。

4) アルミニウム電解コンデンサの評価

得られたコンデンサについて、実施例1と同様にして、評価を行った。結果をまとめて表2及び図3に示す。図3より明らかなように $A12\text{ p}$ のピークトップ
20 は 74.9 eV であった。

比較例2：

実施例3で用いた電解液に水を添加して水分量を3重量%とした電解液を用いたこと及びコンデンサ素子を乾燥させずに用いた以外は実施例3と同様に行ってアルミニウム電解コンデンサを作製した（コンデンサ組立の雰囲気湿度 70% で
25 作製）。得られたコンデンサについて、実施例1と同様にして評価を行った。結果をまとめて表2及び図3に示す。図3より明らかなように、 $A12\text{ p}$ のピークトップは 76.0 eV であった。

表 2

		実施例 3	比較例 2
コンデンサ内の電解液の水分量 [重量%]		0.8	3.5
陰極表面の A 1 2 p の X P S [eV]		74.9	76.0
電気伝導率 [mS/cm]		24.0	25.9
漏れ電流 [μ A]		1.2	2.5
静電容量 [μ F]	無負荷試験前	54.9	55.0
	無負荷試験後	53.4	52.3
等価直列抵抗 [Ω]	無負荷試験前	0.063	0.062
	無負荷試験後	0.064	0.121
無負荷試験前後の外観の変化		変化なし	封口部に膨れ有り

実施例 4 :

5 電解液として、比較例 2 で使用した電解液に p-ニトロ安息香酸 1 重量部を添加した電解液を用いた以外は、実施例 3 と同様に行ってアルミニウム電解コンデンサを作製した。得られたアルミニウム電解コンデンサは、実施例 1 と同様に加熱処理及び陰極の X P S 分析を行った結果、A 1 2 p のピークトップは 7 4 . 9 e V であった。

実施例 5 :

10 電解液として比較例 2 で使用した電解液を用い、さらに、陰極箔としてアジピン酸アンモニウム水溶液中で化成電圧 5 V の陽極酸化処理を行ったアルミニウム箔を用いた以外は、実施例 3 と同様に行ってアルミニウム電解コンデンサを作製した。

15 得られたアルミニウム電解コンデンサは、実施例 1 と同様に加熱処理及び陰極の X P S 分析を行った結果、A 1 2 p のピークトップは 7 4 . 9 e V であった。上記のように、本発明によれば、インピーダンス特性、熱安定性、耐電圧性等の優位性を保持して、長期安定的に使用できるアルミニウム電解コンデンサを提供することができる。

〔実施例 6、比較例 3～5〕

実施例 6：

1) 1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリニウムのテトラフルオロアルミン酸塩の合成

5 100mlオートクレーブ内に1-エチル-2-メチルイミダゾリン
11.2g (0.10モル)、炭酸ジメチル18.0g (0.20モル)、メタ
ノール27.2gを投入し、窒素雰囲気下、145℃にて8時間反応させること
により、炭酸メチル1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリニウムを収率
100%で得た。続いてこの反応液をリフラックスコンデンサ付きのテフロン
10 (R) 製フラスコに移液し、さらにフッ化アンモニウム3.70g (0.10モ
ル) を混合して50℃にて5時間反応させることによりフッ化1-エチル-
2, 3-ジメチルイミダゾリニウムを収率100%で得た。反応終了後のリフ
ラックスコンデンサにはアンモニアと二酸化炭素によって生成した白色固体が付
着しており、またその固体の一部が反応液中に混入していたのでこれをろ過によ
り除去して次の反応工程に供した。

15 上記反応液にフッ化アルミニウム三水和物13.8g (0.10モル) を混合
し、55℃で10時間反応させた。反応終了後、ろ過によって不溶物を除去した
後、反応液をから溶媒を減圧留去した。さらにn-ブタノール46.0gから晶
析して1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリニウムのテトラフルオロアルミ
20 ン酸塩の白色結晶を得た。収量は20.2g (0.088モル)、出発原料であ
る1-エチル-2-メチルイミダゾリンからの一貫収率は88%であった。

2) 電解液の調製

25 この1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリニウムのテトラフルオロアルミ
ン酸塩をγ-ブチロラクトンに溶解し、25%濃度の電解液を調製した。電気伝
導率は25℃で24.0mS/cmであった。電解液中に含まれる水分量は
400ppmであった。電解液中の不純物を液体クロマトグラフィーにより分析
した結果、N-(2-エチルアミノエチル) アセトアミド、N-(2-アミノエ
チル) -N-エチルアセトアミド、N-(2-エチルアミノエチル) -N-メチ
ルアセトアミド、N-エチル-N-(2-メチルアミノエチル) アセトアミド、

1-エチル-2-メチルイミダゾリン、1-エチル-2-メトキシカルボニルメチル-3-メチルイミダゾリニウムの総量は液体クロマトグラフィーの検出下限である0.01重量%以下であった。

3) アルミニウム電解コンデンサの作製

この25% 1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリニウムのテトラフルオロアルミン酸塩のγ-ブチロラクトン溶液を用いて定格電圧100V、ケースサイズ10φ×20LのCE04型アルミニウム電解コンデンサを作製した。コンデンサ素子には、エッチング処理したアルミニウム箔を陽極酸化することにより表面に酸化アルミニウムからなる誘電体被膜を形成したものを陽極、エッチング処理したアルミニウム箔を陰極、マニラ紙をセパレータとしてこれらを巻回したものをを用いた。このコンデンサ素子を125℃で乾燥した後に電解液を真空含浸し、さらにこれを円筒状のアルミニウムケースとブチルゴムからなる封口材と共に加締めを行った。最後に使用条件以上の高温、高圧下でエージング処理して陽極酸化被膜の修復を行い、アルミニウム電解コンデンサを作製した。このコンデンサに、25℃で、100Vの直流電圧を印加し、2分後の漏れ電流の値を測定したところ、1.2μAであった。

比較例3：

実施例6において、1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリニウムのテトラフルオロアルミン酸塩を再結晶せずにそのまま乾燥して用いた以外は、実施例1と同様にして電解液を調製した。電解液の電気伝導率は25℃で22.8mS/cmであった。電解液中に含まれる水分量は550ppmであった。電解液中の不純物を液体クロマトグラフィーにより分析した結果、N-(2-エチルアミノエチル)アセトアミド、N-(2-アミノエチル)-N-エチルアセトアミド、N-(2-エチルアミノエチル)-N-メチルアセトアミド、N-エチル-N-(2-メチルアミノエチル)アセトアミド、1-エチル-2-メチルイミダゾリン、1-エチル-2-メトキシカルボニルメチル-3-メチルイミダゾリニウムの総量は0.8重量%であった。この電解液を用いて、実施例6と同様にアルミニウム電解コンデンサを作製し、漏れ電流の値を測定したところ、2.5μAであった。

比較例 4 :

特定の不純物が電解コンデンサの漏れ電流に及ぼす影響を調べるために、実施例 6 で調製した電解液に、N-(2-エチルアミノエチル)-N-メチルアセトアミドを 0.8 重量%、N-エチル-N-(2-メチルアミノエチル)アセトアミドを 0.2 重量% 添加した。この電解液の電気伝導率は 25℃ で 23.8 mS/cm であった。電解液中に含まれる水分量は 0.1 重量% であった。この電解液を用いて、実施例 6 と同様にアルミニウム電解コンデンサを作製し、漏れ電流の値を測定したところ、1.6 μ A であった。

比較例 5 :

特定の不純物が電解コンデンサの漏れ電流に及ぼす影響を調べるために、実施例 6 で調製した電解液に、1-エチル-2-メチルイミダゾリンを 0.8 重量% 添加した。この電解液の電気伝導率は 25℃ で 24.0 mS/cm であった。電解液中に含まれる水分量は 0.1 重量% であった。この電解液を用いて、実施例 6 と同様にアルミニウム電解コンデンサを作製し、漏れ電流の値を測定したところ、1.7 μ A であった。

表 3

	実施例 6	比較例 3	比較例 4	比較例 5
式 (2) ~ (4) で示される不純物の含有量 [重量%]	0.01 以下*	0.8	1.0 添加	0.8 添加
電気伝導率 [mS/cm]	24.0	22.8	23.8	24.0
漏れ電流 [μ A]	1.2	2.5	1.6	1.7

*液体クロマトグラフィーの検出下限である 0.01 重量% 以下を表す。

上記のように、本発明の電解コンデンサ用電解液によれば、電気伝導率が高く、熱安定性、耐電圧特性に優れる上に、漏れ電流の小さい電解コンデンサを提供することができる。

[実施例 7～12、及び比較例 6～7]

実施例 7：

1) テトラフルオロアルミン酸塩の合成

PFA製丸底フラスコにフッ化水素酸（46.9重量%水溶液）17.06 g
5 （0.400モル）を仕込み、反応器を氷浴しながら、水酸化アルミニウム（純
度95.2重量%）8.19 g（0.100モル）を水23.40 gに懸濁した
懸濁液を15分かけて滴下した。室温でさらに30分攪拌した後、1-エチル-
2,3-ジメチルイミダゾリニウムのメチル炭酸塩のメタノール-炭酸ジメチル
溶液（1.78mol/kg）58.99 g（0.105モル）を滴下し、さら
10 に60℃で1時間攪拌した。反応液を濾過し、固形分を濾別後、溶媒を留去し、
n-ブタノールから晶析して1-エチル-2,3-ジメチルイミダゾリニウムの
テトラフルオロアルミン酸塩の白色結晶を得た。収量は22.0 g、仕込みから
のトータル収率は96%であった。

2) 電解液の調製

15 この1-エチル-2,3-ジメチルイミダゾリニウムのテトラフルオロアルミ
ン酸塩をγ-ブチロラクトンに溶解し、25%濃度の電解液を調製した。電気伝
導率は25℃で24.3mS/cmであった。同様にγ-ブチロラクトンに溶解
し40%濃度の電解液を調製した。この電解液の25℃における電気伝導率は
29.0mS/cmであった。電解液中に含まれる水分量は1,600ppmで
20 あった。

3) アルミニウム電解コンデンサの作製

この40% 1-エチル-2,3-ジメチルイミダゾリニウムのテトラフルオ
ロアルミン酸塩のγ-ブチロラクトン溶液を用いて、定格電圧100V、ケース
サイズ10φ×20LのCE04型アルミニウム電解コンデンサを作製した。コ
ンデンサ素子には、エッチング処理したアルミニウム箔を陽極酸化することによ
り、表面に酸化アルミニウムからなる誘電体被膜を形成したものを陽極、エッチ
25 ング処理したアルミニウム箔を陰極、マニラ紙をセパレータとしてこれらを巻回
したものをを用いた。このコンデンサ素子を125℃で乾燥した後に電解液を真空
含浸し、さらにこれを円筒状のアルミニウムケースとブチルゴムからなる封口材

と共に加締めを行った。最後に使用条件以上の高温、高圧下でエージング処理して陽極酸化被膜の修復を行い、アルミニウム電解コンデンサを作製した。

このコンデンサは120Hzにおける静電容量が55 μ F、100kHzにおけるESR（等価直列抵抗）は0.04 Ω であった。

5 実施例8：

PFA製丸底フラスコにフッ化水素酸（46.9重量%水溶液）12.79g（0.300モル）を仕込み、反応器を氷浴しながら、水酸化アルミニウム（純度95.2重量%）8.60g（0.105モル）を水24.60gに懸濁した懸濁液を15分かけて滴下した。室温でさらに30分攪拌した後、1-エチルー2,3-ジメチルイミダゾリニウムのフッ化物塩のメタノール溶液（4.19mol/kg）23.80g（0.100モル）を滴下し、さらに60℃で1時間攪拌した。反応液を濾過し、固形分を濾別後、溶媒を留去し、n-ブタノールから晶析して1-エチルー2,3-ジメチルイミダゾリニウムのテトラフルオロアルミン酸塩の白色結晶を得た。収量は16.8g、仕込みからのトータル収率は73%であった。

実施例9：

PFA製丸底フラスコにフッ化水素酸（46.9重量%水溶液）17.06g（0.400モル）を仕込み、反応器を氷浴しながら、1-エチルー2,3-ジメチルイミダゾリニウムのメチル炭酸塩のメタノール-炭酸ジメチル溶液（1.78mol/kg）56.20g（0.100モル）を15分かけて滴下し、次いで水酸化アルミニウム（純度95.2重量%）8.19g（0.100モル）を水23.40gに懸濁した懸濁液を15分かけて滴下した。室温で30分攪拌した後、さらに60℃で1時間攪拌した。反応液を濾過し、固形分を濾別後、溶媒を留去し、n-ブタノールから晶析して1-エチルー2,3-ジメチルイミダゾリニウムのテトラフルオロアルミン酸塩の白色結晶を得た。収量は21.5g、仕込みからのトータル収率は93%であった。

実施例10：

PFA製丸底フラスコにケイフッ化水素酸（24.3重量%水溶液）

29.60 g (0.05モル) を仕込み、室温で水酸化アルミニウム (純度 95.2重量%) 8.19 g (0.100モル) を水 23.40 g に懸濁した懸濁液を15分かけて滴下した。反応液を95℃で10分攪拌した後、室温で1-エチル-2,3-ジメチルイミダゾリニウムのフッ化物塩のメタノール溶液 (4.19 mol/kg) 23.80 g (0.100モル) を滴下し、さらに 60℃で1時間攪拌した。反応液を濾過し、固形分を濾別後、溶媒を留去し、n-ブタノールから晶析して1-エチル-2,3-ジメチルイミダゾリニウムのテトラフルオロアルミン酸塩の白色結晶を得た。収量は18.2 g、仕込みからのトータル収率は79%であった。

実施例 11 :

PFA製丸底フラスコに酸化アルミニウム (Al_2O_3) 5.10 g (0.05モル) を仕込み、フッ化水素酸 (46.9重量%水溶液) 17.06 g (0.400モル) を室温で20分かけて滴下した。90℃で60分攪拌した後、反応器を氷浴しながら、1-エチル-2,3-ジメチルイミダゾリニウムのメチル炭酸塩のメタノール-炭酸ジメチル溶液 (1.78 mol/kg) を58.99 g (0.105モル) を滴下し、さらに60℃で1時間攪拌した。反応液を濾過し、固形分を濾別後、溶媒を留去し、n-ブタノールから晶析して1-エチル-2,3-ジメチルイミダゾリニウムのテトラフルオロアルミン酸塩の白色結晶を得た。収量は20.0 g、仕込みからのトータル収率は87%であった。

実施例 12 :

PFA製丸底フラスコにフッ化水素酸 (46.9重量%水溶液) 8.53 g (0.200モル) と水 11.70 g を仕込み、反応器を氷浴しながら、金属アルミニウム 1.35 g (0.05モル) を小片に分割し少しずつ15分かけて投入した。室温でさらに2時間攪拌した後、1-エチル-2,3-ジメチルイミダゾリニウムのメチル炭酸塩のメタノール-炭酸ジメチル溶液 (1.78 mol/kg) を29.49 g (0.0525モル) を滴下し、さらに60℃で1時間攪拌した。反応液を濾過し、固形分を濾別後、溶媒を留去し、n-ブタノールから晶析して1-エチル-2,3-ジメチルイミダゾリニウムのテトラフルオロアル

ミン酸塩の白色結晶を得た。収量は10.4 g、仕込みからのトータル収率は90%であった。

比較例6：

ガラス製丸底フラスコに1-エチル-2,3-ジメチルイミダゾリニウムのメチル炭酸塩のメタノール-ジメチルカーボネート溶液(1.77 mol/kg)を56.5 g(100 mmol)とフッ化アンモニウム3.70 g(100 mmol)を仕込み、50℃で5時間攪拌した。反応液を濾過し、濾液に三フッ化アルミニウム3水和物を13.80(100 mmol)を添加し50℃で3時間攪拌したところ反応液がゲル化してしまった。

比較例7：

PFA製丸底フラスコにフッ化水素30 g(1500 mmol)を仕込み、1-エチル-2,3-ジメチルイミダゾリニウムのメチル炭酸塩のメタノール-炭酸ジメチル溶液(1.77 mol/kg)を28.3 g(50 mmol)を滴下した。そのまま30分攪拌し、さらに三フッ化アルミニウム3水和物を6.90(50 mmol)を添加し3時間攪拌した。反応液は一旦完溶した後、固体が析出し、反応液及び固体を分析したが、1-エチル-2,3-ジメチルイミダゾリニウムのテトラフルオロアルミン酸塩は存在していなかった。

上記のように、本発明によれば、電池、電解コンデンサ等の電気化学的素子に使用される電解質をはじめとする各種化学品として有用な有機オニウムのテトラフルオロアルミン酸塩を収率よく合成することができる。

産業上の利用可能性

本発明によれば、インピーダンス特性、熱安定性、耐電圧性等の優位性を保持して、長期安定的に使用できるアルミニウム電解コンデンサを提供することができる。

さらに、本発明の電解コンデンサ用電解液によれば、電気伝導率が高く、熱安定性、耐電圧特性に優れる上に、漏れ電流の小さい電解コンデンサを提供することができる。

加えて、本発明によれば、電池、電解コンデンサ等の電気化学的素子に使用さ

れる電解質をはじめとする各種化学品として有用な有機オニウムのテトラフルオロアルミン酸塩を収率よく合成することができる。

請求の範囲

1. 陽極、アルミニウムからなる陰極、及び含フッ素アニオンのオニウム塩を含有する電解液からなるアルミニウム電解コンデンサであって、電解液中の水の濃度が1重量%以下であることを特徴とする、アルミニウム電解コンデンサ。

2. 陽極、アルミニウムからなる陰極、及び含フッ素アニオンのオニウム塩を含有する電解液からなるアルミニウム電解コンデンサであって、125℃で50時間加熱した後のアルミニウム電解コンデンサ中の陰極の表面をX線光電子分光法(XPS)により分析した場合、Al2pスペクトルのピークトップが74.0～75.8 eVであることを特徴とする、アルミニウム電解コンデンサ。

3. 電解液中の水の濃度が1重量%以下であることを特徴とする、請求の範囲第2項に記載のアルミニウム電解コンデンサ。

4. 含フッ素アニオンが、下記(a)式で表されるアニオンであることを特徴とする、請求の範囲第1～3項のいずれか1項に記載のアルミニウム電解コンデンサ。



式中、

Mは、B、Al、P、Nb、Sb及びTaからなる群から選ばれる元素を表し、

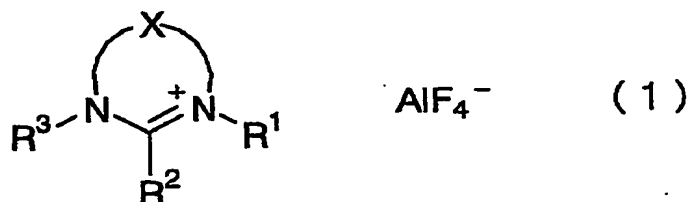
nは、4又は6の数を表す。

5. オニウム塩が、第四級アンモニウム塩、第四級ホスホニウム塩、第四級イミダゾリウム塩、第四級アミジニウム塩及びアンモニウム塩からなる群から選ばれるいずれか1種以上であることを特徴とする、請求の範囲第1～4項のいずれか1項に記載のアルミニウム電解コンデンサ。

6. アルミニウム電解コンデンサ組立て時の雰囲気中の水分量が、相対湿度50%以下である、請求の範囲第1～5項のいずれか1項に記載のアルミニウム電解コンデンサ。

7. 下記(1)式で表される第四級環状アミジニウムのテトラフルオロアルミン酸塩及び溶媒を含有し、かつ下記(2)～(4)式で表される化合物の総量が

0. 6重量%以下であることを特徴とする、電解コンデンサ用電解液。

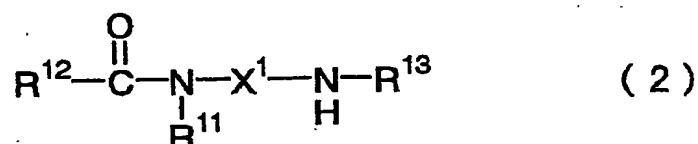


式中、

$\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよいアラルキル基を表し、

X は、置換基を有していてもよいアルキレン基又は置換基を有していてもよいアリーレン基を表し、あるいは

$\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ 及び X から選ばれる任意の2つが互いに結合して、環を形成していてもよく、かつこの環は(1)式に示されている窒素原子以外の窒素原子を有していてもよい。



式中、

$\text{R}^{11} \sim \text{R}^{13}$ は、それぞれ独立して、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよいアラルキル基を表し、

X^1 は、置換基を有していてもよいアルキレン基又は置換基を有していてもよいアリーレン基を表し、あるいは

$\text{R}^{11} \sim \text{R}^{13}$ 及び X^1 から選ばれる任意の2つが互いに結合して環を形成していてもよく、かつこの環は(2)式に示されている窒素原子以外の窒素原子を

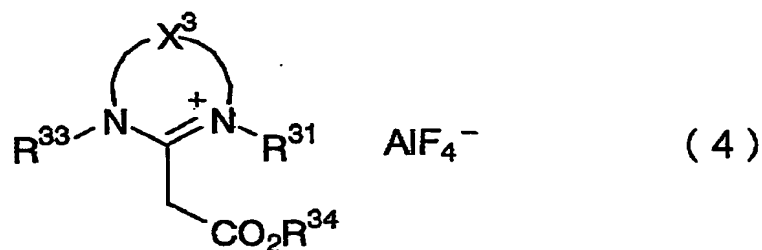
有していてもよく、そして

アミノ基は、プロトン化して塩を形成していてもよい。



式中、

- 5 R^{22} 及び R^{23} は、それぞれ独立して、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよいアラルキル基を表し、 X^2 は、置換基を有していてもよいアルキレン基又は置換基を有していてもよいアリーレン基を表し、あるいは
- 10 R^{22} 、 R^{23} 及び X^2 から選ばれる任意の2つが互いに結合して、環を形成していてもよく、かつこの環は(3)式に示されている窒素原子以外の窒素原子を有していてもよく、そして
- アミジン基は、プロトン化して塩を形成していてもよい。



- 15 式中、

R^{31} 、 R^{33} 及び R^{34} は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよいアラルキル基を表し、

X^3 は、置換基を有してもよいアルキレン基又は置換基を有してもよいアリーレン基を表し、あるいは

R^{31} 、 R^{33} 及び X^3 から選ばれる任意の2つが互いに結合して、環を形成していてもよく、かつこの環は(4)式に示されている窒素原子以外の窒素原子を有していてもよい。

8. (1)式で表される塩が、1-エチル-2, 3-ジメチルイミダゾリニウムのテトラフルオロアルミン酸塩及び1, 2, 3, 4-テトラメチルイミダゾリニウムのテトラフルオロアルミン酸塩から選ばれるいずれか1種以上であることを特徴とする、請求の範囲第7項記載の電解液。

9. (2)～(4)式で表される化合物が、N-(1-メチル-2-アミノエチル)アセトアミド、N-(2-メチル-2-アミノエチル)アセトアミド、N-メチル-N-(1-メチル-2-アミノエチル)アセトアミド、N-(2-メチル-2-メチルアミノエチル)アセトアミド、N-(2-エチルアミノエチル)アセトアミド、N-(2-アミノエチル)-N-エチルアセトアミド、N-(2-エチルアミノエチル)-N-メチルアセトアミド、N-エチル-N-(2-メチルアミノエチル)アセトアミド、N-メチル-N-(1-メチル-2-メチルアミノエチル)アセトアミド、N-メチル-N-(2-メチル-2-メチルアミノエチル)アセトアミド、1-エチル-2-メチルイミダゾリン、1, 2, 4-トリメチルイミダゾリン、2, 4-ジメチルイミダゾリン、2-イミダゾリン、1-エチル-2-メトキシカルボニルメチル-3-メチルイミダゾリニウム及び2-メトキシカルボニルメチル-1, 3, 4-トリメチルイミダゾリニウムから選ばれるいずれか1種以上であることを特徴とする、請求の範囲第7又は8項に記載の電解液。

10. 溶媒が、γ-ブチロラクトン、スルホラン及び3-メチルスルホランから選ばれるいずれか1種以上であることを特徴とする、請求の範囲第7～9項のいずれか1項に記載の電解液。

11. 第四級環状アミジニウムのテトラフルオロアルミン酸塩が、再結晶法により精製された塩であることを特徴とする、請求の範囲第7～10項のいずれか1項に記載の電解液。

12. 請求の範囲第7～11項のいずれか1項に記載の電解液を用いた電解コンデンサ。

13. (i)フッ化水素及び／又はケイフッ化水素酸、(ii)有機オニウム塩、並びに(iii)アルミニウム化合物（但し、三フッ化アルミニウムを除く）及び／又は金属アルミニウムを反応させることを特徴とする有機オニウムのテトラフルオロアルミン酸塩の製造方法。

14. 有機オニウム塩が、下記(5)～(7)式のいずれかで表されるものであることを特徴とする、請求の範囲第13項に記載の製造方法。



式中、

Qは、有機オニウムを表し、

Rは、水素原子又は炭素数10以下のアルキル基を表し、

Xは、ハロゲン原子を表す。

15. 有機オニウム塩が、有機オニウムの水酸化物塩、メチル炭酸塩、炭酸水素塩及びフッ化物塩から選ばれるいずれか1種以上であることを特徴とする、請求の範囲第13又は14項に記載の製造方法。

16. 有機オニウムが、下記(8)式で表されるものであることを特徴とする、請求の範囲第13～15項のいずれか1項に記載の製造方法。



式中、

$R_1 \sim R_4$ は、それぞれ独立して水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基、置換基を有していてもよいシクロアルキル基、置換基を有していてもよいアリール基又は置換基を有していてもよいアラルキル基を表すが、

$R_1 \sim R_4$ の2以上が、同時に水素原子を表すことはなく、あるいは
 $R_1 \sim R_4$ は、一部又は全てが互いに結合して、環を形成してもよく、かかる
環を形成する場合は、構成する環上に窒素原子を有していてもよく、そして
Aは、窒素原子又はリン原子を表す。)

- 5 17. 有機オニウムが、第四級アンモニウム、第四級ホスホニウム、第四級イミダゾリウム、第四級環状アミジニウム及びアンモニウムから選ばれるいずれか1種以上であることを特徴とする、請求の範囲第13～16項のいずれか1項に記載の製造方法。
- 10 18. 有機オニウムの総炭素数が、4～12であることを特徴とする、請求の範囲第13～17項のいずれか1項に記載の製造方法。
19. 有機オニウムが、1-エチル-2,3-ジメチルイミダゾリニウム及び1,2,3,4-テトラメチルイミダゾリニウムから選ばれるものであることを特徴とする、請求の範囲第13～18項のいずれか1項に記載の製造方法。
- 15 20. アルミニウム化合物及び／又は金属アルミニウムが、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、金属アルミニウム及び塩化アルミニウムから選ばれるいずれか1種以上であることを特徴とする、請求の範囲第13～19項のいずれか1項に記載の製造方法。
- 20 21. フッ化水素の使用量が、アルミニウム化合物及び／又は金属アルミニウムのアルミニウムに対して、3～5モル倍量であることを特徴とする、請求の範囲第13～20項のいずれか1項に記載の製造方法。
22. ケイフッ化水素酸の使用量が、アルミニウム化合物及び／又は金属アルミニウムのアルミニウムに対して、0.5～0.83モル倍量であることを特徴とする、請求の範囲第13～21項のいずれか1項に記載の製造方法。
- 25 23. 請求の範囲第13～22項のいずれか1項に記載の製造方法で製造した有機オニウムのテトラフルオロアルミン酸塩を用いた電解コンデンサ用電解液。
24. 請求の範囲第23項に記載の電解コンデンサ用電解液を用いた電解コンデンサ。

1/2

図 1

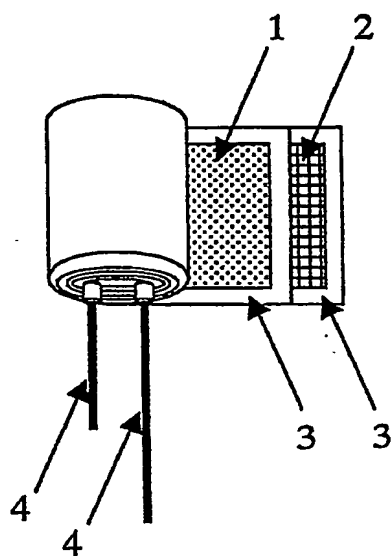
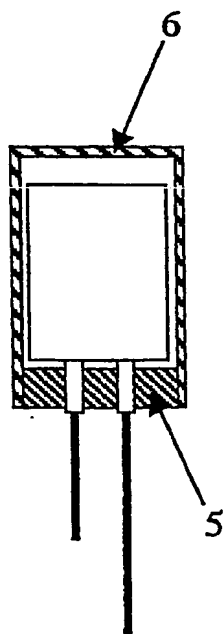
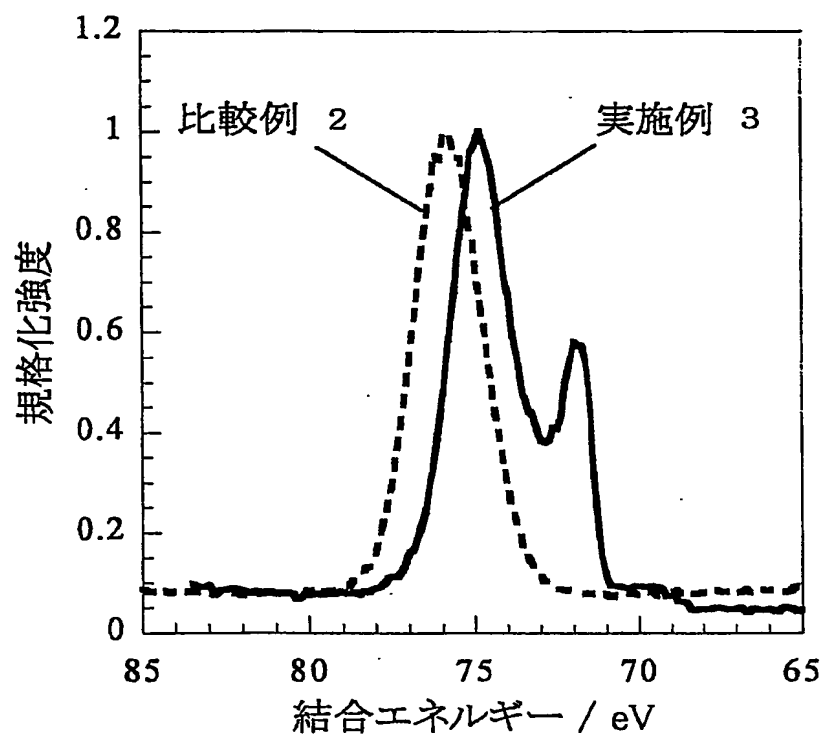


図 2



2/2

図 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/14014

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ H01G9/035, H01G9/04		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁷ H01G9/035, H01G9/04		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-32147 A (Elna Co., Ltd.), 03 February, 1998 (03.02.98); Full text (Family: none)	1-24.
E,A	JP 2003-137847 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 14 May, 2003 (14.05.03), Full text; all drawings & WO 02/101773 A1	1-24
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family	
Date of the actual completion of the international search 27 January, 2004 (27.01.04)		Date of mailing of the international search report 10 February, 2004 (10.02.04)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO3/14014

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01G 9/035, H01G 9/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01G 9/035, H01G 9/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 10-32147 A (エルナー株式会社) 1998. 02. 03, 全文, (ファミリーなし)	1-24
EA	JP 2003-137847 A (三菱化学株式会社) 2003. 05. 14, 全文, 全図 & WO 02/10177 3 A1	1-24

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27. 01. 2004

国際調査報告の発送日

10. 2. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JJP)
 郵便番号 100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
 大澤 孝次

5 R

7924

電話番号 03-3581-1101 内線 3565